



CAPES de Sciences physiques

TOME 2 - CHIMIE
COURS ET EXERCICES

3^e
édition

Stéphane **BACH** • François **BUET** • Gisèle **VOLET**

BELIN

8, rue Férou 75278 Paris cedex 06
www.editions-belin.com

DANS LA COLLECTION BELIN SUP SCIENCES

N. BILLY, J. DESBOIS, M.-A. DUVAL, M. ELIAS, P. MONCEAU,
A. PLASZCZYNSKI, M. TOULMONDE
CAPES de Sciences physiques. Tome 1. Physique, cours et exercices

S. AMIGONI, H. FENSTERBANK et A. GAUCHER
Chimie organique, cours

C. COURILLON
Chimie organique, rappels de cours et exercices

J. SMADJA
Abrégé de Chimie organique

M. GUYMONT
Structure de la matière, cours

A. MAUREL
Optique ondulatoire, cours
Optique géométrique, cours

A. MAUREL, J.-M. MALBEC
Optique géométrique, rappels de cours et exercices

A. MAUREL et G. BOUCHET
Optique ondulatoire, rappels de cours et exercices

J. BRUNEAUX, M. SAINT-JEAN et J. MATRICON
Électrostatique et magnétostatique, cours
Électrostatique et magnétostatique, rappels de cours et exercices

DANS LA COLLECTION BELIN SUP HISTOIRE DES SCIENCES

R. LEHOUCQ ET J.-P. UZAN
Les constantes fondamentales

O. DARRIGOL
Les équations de Maxwell. De MacCullagh à Lorentz

A. BARBEROUSSE
La mécanique statistique. De Clausius à Gibbs

M. BLAY
La science du mouvement. De Galilée à Lagrange

Photo de couverture © CNRS photothèque/F. Livolant.

Schémas : Laurent Blondel/Corédoc

Le code de la propriété intellectuelle n'autorise que « les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » [article L. 122-5] ; il autorise également les courtes citations effectuées dans un but d'exemple ou d'illustration. En revanche « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle, sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite » [article L. 122-4].
La loi 95-4 du 3 janvier 1994 a confié au C.F.C. (Centre français de l'exploitation du droit de copie, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris), l'exclusivité de la gestion du droit de reprographie. Toute photocopie d'œuvres protégées, exécutée sans son accord préalable, constitue une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

Avant-propos

Cet ouvrage a été élaboré à l'intention des étudiants préparant le concours du CAPES de Physique et Chimie. Mais, par son contenu et sa conception, il sera également très utile aux candidats préparant l'agrégation interne ou l'agrégation externe de physique ainsi qu'aux étudiants des premiers cycles scientifiques universitaires (DEUG, IUT.. .)

Parmi les nouvelles universités de l'Académie de Versailles créées en 1991, l'Université d'Évry-Val d'Essonne a été la première à proposer aux étudiants, dès 1992, une préparation au concours du CAPES de Physique et Chimie en collaboration avec l'IUFM de l'Académie de Versailles. Une jeune équipe, constituée d'enseignants de chimie de l'Université, de l'IUFM et d'agrégés de l'enseignement secondaire, s'est considérablement investie dans cette tâche. Ce sont trois enseignants de cette équipe pédagogique qui ont élaboré cet ouvrage, mettant à profit onze années d'expérience concrétisées par d'excellents résultats au concours national du CAPES.

Ce livre, fruit d'une réflexion en interaction avec les réactions des étudiants de la préparation d'Évry-Val d'Essonne, **couvre l'ensemble du programme** du concours. Introduisant d'abord les outils de bases (structure et propriétés des atomes et liaison chimique), il entre ensuite au cœur de la chimie, science des transformations de la matière, en abordant successivement les aspects fondamentaux de la thermochimie et de la cinétique, puis les divers équilibres chimiques, pour terminer par les synthèses organiques et les applications industrielles (pétrochimie, engrais, grandes synthèses minérales, ...). Un dernier chapitre présente les principales techniques de contrôle et de caractérisation, indispensables pour suivre les transformations chimiques.

Les auteurs ont choisi une présentation claire et une pédagogie pragmatique adaptées à l'objectif du concours. Des **résumés de cours** rappellent les notions essentielles et sont accompagnés de nombreux exercices extraits des annales des concours de CAPES ou d'agrégation. **Les exercices sont judicieusement accompagnés de corrigés détaillés permettant à l'étudiant de s'entraîner pour le concours et de s'auto-évaluer.**

Pierre Garnier
Professeur de Chimie
à l'Université d'Évry-Val d'Essonne.

Sommaire

Thème 1 : constitution et cohésion de la matière

1. Atomistique (S. Bach)	7
2. Classification périodique des éléments. Périodicité des propriétés (S. Bach) ..	23
3. La liaison chimique. Orbitales moléculaires et hybridation (S. Bach)	35
4. Structures cristallines (S. Bach)	57
5. Les complexes des métaux de transition (S. Bach)	75

Thème 2 : aspects énergétiques et cinétiques des transformations de la matière

6. Thermochimie (F. Buet/G. Volet)	87
7. La cinétique chimique (F. Buet)	165

Thème 3 : transformations chimiques de la matière

Partie A : équilibres chimiques

8. Équilibres acides-bases (F. Buet)	217
9. Les réactions d'oxydoréduction (F. Buet)	293
10. Équilibres de complexation (F. Buet)	389
11. Équilibres de précipitation (F. Buet)	425

Partie B : synthèses des composés organiques

12. Les molécules organiques (G. Volet)	463
13. Les hydrocarbures (G. Volet)	505
14. Les composés halogénés (G. Volet)	557
15. Les composés oxygénés (G. Volet)	577
16. Les composés azotés (G. Volet)	637
17. Les polymères (G. Volet)	683

Thème 4 : aspects industriels et techniques des transformations de la matière

18. Chimie industrielle (F. Buet/G. Volet).....	719
19. Les outils de mesure et d'analyse (G. Volet).....	747
A. Nomenclature des composés inorganiques (F. Buet).....	785
Index	796

A

tomistique

À l'issue de ce chapitre, il s'agit pour l'étudiant de connaître les constituants de l'atome (protons, neutrons et électrons) et le phénomène de la radioactivité. Il faut également savoir identifier les différentes orbitales atomiques, s , p et d en termes de nombres quantiques n , ℓ et m_ℓ et appliquer la règle de remplissage électronique de Klechkowski, le principe de Pauli et la règle de Hund.

1. États et constituants de la matière	8
1.1. À l'échelle macroscopique : les états de la matière	8
1.2. Du millimètre à quelques angströms	8
1.3. À l'échelle de l'angströms	8
1.4. À l'échelle subatomique : électrons, protons, neutrons	8
2. Le noyau	9
2.1. Cohésion du noyau. Énergie de liaison	9
2.2. La radioactivité	10
3. Les électrons	12
3.1. Cas de l'atome d'hydrogène	12
3.2. Orbitales	14
3.3. Atomes polyélectroniques	15

INTRODUCTION

John Dalton (1766-1844) fut le premier chimiste à utiliser le terme « atome » dans son ouvrage intitulé « Théorie atomique » publiée en 1803.

L'atome est la plus petite unité de matière qui garde son identité en tant qu'élément chimique. Le mot atome vient du mot grec *atomos*, insécable. Nous l'avons conservé en dépit du fait que nous savons aujourd'hui qu'un atome se compose de particules encore plus petites.

1. ÉTATS ET CONSTITUANTS DE LA MATIÈRE

1.1. À l'échelle macroscopique : les états de la matière

On identifie trois états de la matière caractérisés par leur densité : solide, liquide, gazeux. Une autre approche consiste à examiner les états de la matière selon son degré d'organisation : l'état ordonné et l'état désordonné.

État	Gaz	Liquide	Solide (Verre)	Solide (Cristal)
Densité	Peu dense	Dense	Dense	Dense
Organisation	Désordonné	Désordonné	Désordonné	Ordonné

1.2. Du millimètre à quelques angströms

Les microscopes optiques et électroniques montrent la présence « d'agrégats » : cristaux (de quelques millimètres au micromètre environ) et molécules (quelques Å à quelques milliers d'Å). Exemples : cristal de silicium, NH_3 , macromolécules.

1.3. À l'échelle de l'angströms

Certaines techniques de microscopie à forte résolution (microscopie électronique à transmission, microscopie à effet tunnel) permettent de « voir » les atomes qui sont pour les chimistes les briques de base de la matière. Leurs dimensions sont de l'ordre de l'angström. Malgré son nom, l'atome n'est pas insécable.

1.4. À l'échelle subatomique : électrons, protons, neutrons

Il existe essentiellement deux types de particules élémentaires : les **hadrons** et les **leptons**. Les **protons** et les **neutrons** sont des hadrons (du grec *hadros*, fort). Neutrons et protons sont appelés **nucléons** et ne peuvent être observés qu'indirectement par des expériences de collisions.

Les particules à l'extérieur du noyau, les **électrons**, sont des leptons (du grec *leptos*, faible).

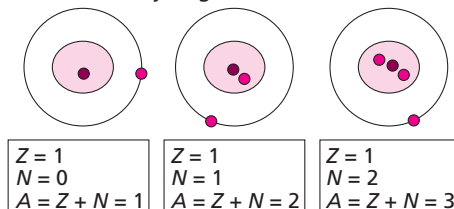
Particule	Symbole	Masse	Charge électrique
Proton	${}^1_1\text{p}$	$1,6724 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	$1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Neutron	${}^1_0\text{n}$	$1,6747 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	
Électron	${}^0_{-1}\text{e}$	$9,110 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	$-1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Un atome est noté A_ZX . X est le **symbole chimique** de l'édifice atomique. Il est représenté par une ou deux lettres. Z est le **numéro atomique** de l'élément : **nombre de protons**. A est le **nombre de masse** : nombre de nucléon. Dans le cas d'un ion, la charge de celui-ci sera précisée en exposant à droite du symbole X .

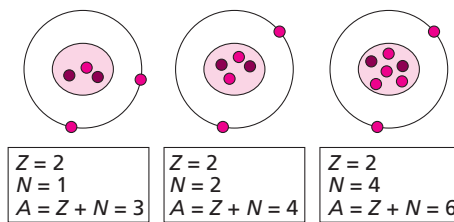
Le symbole X seul désigne l'élément en général. Pour désigner un isotope particulier, il faut préciser la composition exacte du noyau en indiquant le nombre N de neutrons présents. Dans la pratique ce n'est toutefois pas N qui est indiqué mais la somme $A = Z + N$.

Exemple : isotopes de l'hydrogène et de l'hélium.

représentation symbolique des trois isotopes de l'élément hydrogène



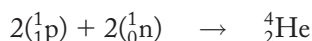
représentation symbolique des trois isotopes de l'élément hélium



2. LE NOYAU

2.1. Cohésion du noyau. Énergie de liaison

On considère la réaction de formation de l'hélium He :



– Bilan en masse des réactifs :

$$2 \times 1,67252 \cdot 10^{-27} + 2 \times 1,67482 \cdot 10^{-27} = 6,69468 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

– Bilan en masse du produit :

$$\frac{4,0019 \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23}} = 6,6436 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

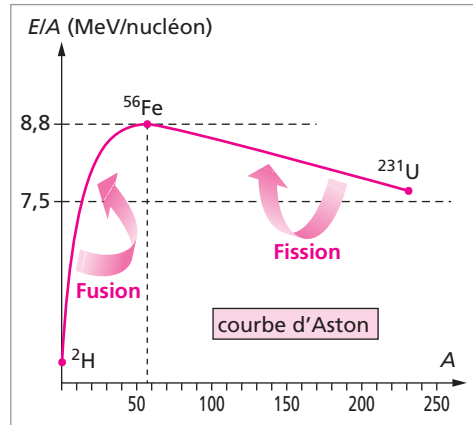
On constate un défaut de masse : $6,69468 \cdot 10^{-27} - 6,6436 \cdot 10^{-27} = 5,03 \cdot 10^{-29} \text{ kg}$.

La réaction nucléaire s'accompagne d'une perte de masse Δm , encore appelée **défaut de masse**, qui est la différence entre la somme des masses des protons et des neutrons et

la masse du noyau. Cette perte de masse se retrouve sous forme d'énergie $\Delta E = c^2 \Delta m$. ΔE représente l'**énergie de liaison**. La formation du noyau d'hélium s'accompagne d'une perte d'énergie de $4,5288 \cdot 10^{-12} \text{ J} = 28,3 \text{ MeV}$. ΔE est aussi l'énergie à fournir pour scinder le noyau d'hélium en protons et en neutrons.

Stabilité des noyaux

On connaît actuellement 331 nucléides, *ou noyaux*, naturels dont 284 sont stables. Les autres sont radioactifs, c'est-à-dire qu'ils se décomposent spontanément. On a pu synthétiser plus de 1000 nucléides artificiels (radioactifs). L'énergie de liaison moyenne E_ℓ par nucléon est représentée en fonction de A sur la figure ci-contre. Par exemple dans le cas du fer 56, on obtient 8,8 MeV par nucléon et dans le cas de l'uranium 238 on obtient 7,5 MeV.



Exemple : pour ^4_2He , on a :

$$E_\ell = \frac{28,35}{4} = 7,1 \text{ MeV}.$$

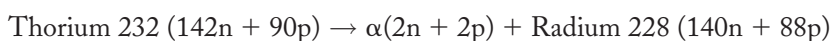
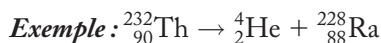
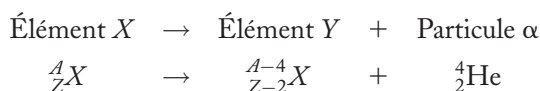
La courbe montre un maximum vers 9 MeV et $A = 60$ environ. La stabilité est d'autant plus grande que l'énergie moyenne de liaison est élevée. Pour $A > 210$ (polonium), tous les nucléides sont radioactifs.

2.2. La radioactivité

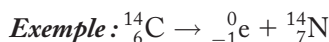
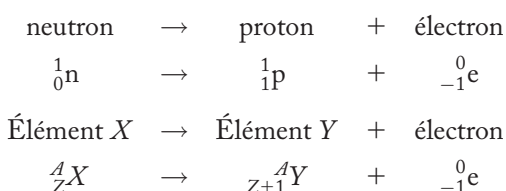
Définition : Un noyau est dit radioactif s'il émet spontanément des particules.

Les noyaux des éléments ordinaires sont stables. Ils ne se transforment pas spontanément les uns en les autres. Il existe cependant des noyaux instables (par exemple l'uranium). Ces noyaux émettent spontanément des particules appelées **radiations**. Le processus d'émission de radiations s'appelle la **désintégration radioactive**. On distingue trois types de radioactivité nommés alpha, bêta et gamma. L'énergie libérée par la radioactivité résulte d'une conversion de masse. En effet, la somme des masses des produits d'une désintégration radioactive est inférieure à celle du noyau dont ils sont issus. La différence a été convertie en énergie suivant la relation $\Delta E = c^2 \Delta m$. Cette énergie est associée au rayonnement radioactif.

- **Émission α** : il y a émission d'un noyau d'hélium ${}^4_2\text{He}$.

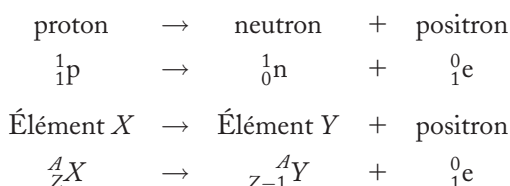


- **Émission β^-** : lorsque $\frac{N}{Z}$ est trop élevé, les nucléides émettent des électrons (particules β^-). Il y a une conversion interne au noyau qui crée l'électron à éjecter :



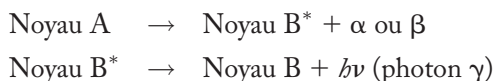
En même temps que la particule β^- , le noyau émet une autre particule non chargée que l'on suppose sans masse au repos et qui peut traverser toute matière sans laisser de trace (de rares traces dans des expériences à haut flux de neutrinos). Si la particule émise est un électron (β^-), le noyau émet aussi un **antineutrino**. Dans le cas de l'émission β^+ , c'est un **neutrino**.

- **Émission β^+** : il s'agit en quelque sorte du phénomène « inverse » du précédent. Cette forme de radioactivité concerne les isotopes instables pour lesquels le nombre de protons est plus grand que celui des neutrons ($N < Z$). De tels noyaux chercheront à se stabiliser en augmentant N et en diminuant Z . On peut considérer que pour de tels nucléides un proton se transforme en neutron. Simultanément un positron est éjecté du noyau. Le positron est l'antiparticule de l'électron, il possède une même masse mais une charge opposée à celui-ci.



- **Rayonnement γ** : en général, le noyau « fils » B est dans un état excité (noté par *). Il y a ensuite désexcitation du noyau B (au bout d'un temps pouvant aller de 10^{-10} s à plusieurs années). Le passage de l'état excité à l'état d'énergie inférieure s'effectue par l'émission

d'un photon γ . Il n'y a modification ni de Z ni de A .



• **Loi de la désintégration radioactive** : elle ne dépend ni de la température T ni du composé chimique. Le nombre de particules émises varie avec le temps. On considère ici uniquement le cas où le composé formé n'est pas radioactif. Soit n le nombre de noyaux A à l'instant t et dn le nombre de noyaux qui se désintègrent pendant le temps dt . On a :

$$dn = -\lambda n dt$$

λ est la constante radioactive du noyau A . Par intégration de cette équation différentielle du premier ordre, on obtient :

$$\ln \left[\frac{n}{n_0} \right] = -\lambda t$$

On définit l'activité absolue : $A = -\frac{dn}{dt} = \lambda n$

A est le nombre de désintégrations par unité de temps. On l'exprime en désintégration par seconde (dps) ou becquerel (1 Bq = 1 dps), en désintégration par minute (dpm) ou en curie (1 Ci = $3,7 \cdot 10^{10}$ dps).

Définition : La période radioactive τ est le temps au bout duquel la moitié des noyaux existant à l'origine sont désintégrés :

$$n = \frac{n_0}{2} \Rightarrow \tau = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}$$

τ est indépendant de n_0 , de la pression et de la température. Il caractérise un nucléide.

Exemples : $^{14}_6\text{C}$: $\tau = 5\,570$ ans ; $^{235}_{92}\text{U}$: $\tau = 7,1 \cdot 10^8$ ans ; ^8_2He : $\tau = 0,12$ s.

3. LES ÉLECTRONS

3.1. Cas de l'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène est supposé constitué d'un proton de charge $+e$, ponctuel, et d'un électron situé à la distance r .

Comme dans le cas du puits de potentiel, la résolution de l'équation de Schrödinger pour l'électron ne conduit à des solutions physiquement acceptables que pour certaines valeurs de l'énergie de l'électron (valeurs propres de l'équation). Le problème étant ici tridimensionnel, la résolution de l'équation nécessite l'introduction de trois séries de nombres

entiers n, ℓ, m_ℓ , appelés **nombres quantiques**, comme conséquence des conditions physiques imposées à la fonction d'onde.

- **Nombre quantique principal n** : il peut avoir toute valeur positive entière à l'exclusion de zéro. Il définit une couche d'électrons. Chaque couche est nommée par une lettre qui correspond à une valeur de n .

n	1	2	3	4	5	6...
nom	K	L	M	N	O	P ...

La valeur de n détermine l'énergie de l'atome d'hydrogène :

$$E = \frac{me^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 n^2 \hbar^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$$

- **Nombre quantique du moment angulaire ℓ** : la valeur de ℓ détermine le moment angulaire de l'électron. Les valeurs les plus élevées de ℓ correspondent aux plus grands moments angulaires. La théorie et l'expérience montrent que ℓ peut avoir toutes les valeurs entières de 0 à $n - 1$.

ℓ définit une catégorie de sous-couche d'électrons, désignée par la première lettre du nom des séries de raies spectrales dites « sharp, principal, diffuse, fondamental » (au-delà on utilise les lettres qui suivent f dans l'alphabet).

Chaque sous-couche individuelle est donc désignée par un symbole formé d'un chiffre qui est la valeur de n , et de la lettre minuscule associée à la valeur de ℓ .

Couche	$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$	$\ell = 3$	$\ell = 4$	$\ell = 5$
1	1s					
2	2s	2p				
3	3s	3p	3d			
4	4s	4p	4d	4f		
5	5s	5p	5d	5f	5g	
6	6s	6p	6d	6f	6g	6h

- **Nombre quantique magnétique m_ℓ** : on peut se représenter un électron possédant un moment angulaire comme un courant électrique circulant dans une boucle. Ce courant devrait être accompagné d'un champ magnétique, ce qui est effectivement le cas. La valeur de m_ℓ détermine ce magnétisme. La théorie et l'expérience montrent que m_ℓ peut avoir toutes les valeurs entières entre $-\ell$ et $+\ell$, incluant zéro.

- **Nombre quantique de spin m_s** : en plus de l'effet magnétique produit par son mouvement angulaire, l'électron lui-même possède une propriété magnétique intrinsèque. Une particule chargée tournant autour de son axe se comporte comme un petit aimant ; voilà pourquoi nous disons que l'électron a un spin. Le nombre quantique associé à ce spin ne peut avoir que deux valeurs : $1/2$ et $-1/2$.

3.2. Orbitales

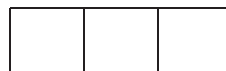
• **Notion d'orbitale :** pour un triplet donné (n, ℓ, m) , l'équation de Schrödinger admet une solution ψ . Une fonction d'onde ψ caractérise à la fois le niveau d'énergie de l'électron (à travers les valeurs de n, ℓ, m) et la répartition spatiale de l'électron (à travers la probabilité $|\psi|^2$ en tout point de l'espace).

Le terme orbitale globalement synonyme de fonction d'onde, est usuellement employé pour désigner la répartition spatiale de l'électron. Il est parfois aussi employé pour désigner le niveau d'énergie de l'atome. Dans ce dernier cas, on parle en général plutôt de « case quantique ». En fait, les termes « orbitale » et « case quantique » sont synonymes. La représentation des orbitales de type « s » et de type « p » par l'intermédiaire des cases quantiques s'effectuent de la manière suivante :

1 orbitale s :



3 orbitales p :



• **Préexistence des orbitales :** pour un atome déterminé, on peut considérer en général que les orbitales existent indépendamment des électrons qui les occupent. On peut considérer les orbitales comme des loges situées à des étages différents : les loges existent indépendamment de leurs occupants. Si un occupant est propulsé à l'étage correspondant, il occupe la loge et sa probabilité de présence en tout point de l'espace est gouvernée par les caractéristiques de la loge.

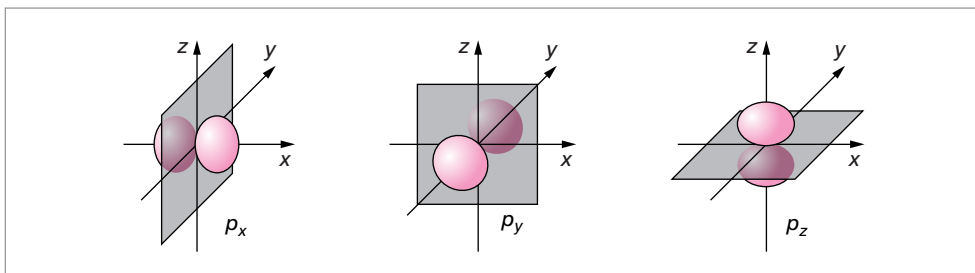
• **Description des orbitales atomiques :** il n'est pas possible de représenter la variation de ψ ou de son carré (égal à la densité de probabilité de présence de l'électron) dans un espace à trois dimensions. Tout au plus peut-on représenter les surfaces d'isodensité pour chaque fonction d'onde. Par exemple, pour déterminer un volume où l'électron a 95 chances sur 100 de se trouver, on limitera ce volume par une surface d'isodensité. On appellera ce volume une « orbitale atomique ». Donc :

$$\iiint_V \psi^2 dt = 0,95.$$

Les nombres quantiques ℓ et m_ℓ déterminent la géométrie de cette orbitale atomique, donc du nuage électronique.

– À $\ell = 0$ correspond une orbitale de type s dont la distribution électronique est sphérique autour du noyau. Il y a des orbitales $1s, 2s, 3s$, etc... correspondant à $n = 1, 2, 3$, etc... On les représente par des sphères centrées sur le noyau.

– Les orbitales p ($\ell = 1$) sont au nombre de 3 correspondant aux trois valeurs de m : $-1, 0, +1$. On peut montrer par des changements de coordonnées que ces trois orbitales sont identiques entre elles à une rotation près. Chacune possède une symétrie de révolution par rapport à un axe et les trois axes de symétrie sont orthogonaux. Chaque orbitale est nommée par référence à son axe de symétrie : orbitales p_x, p_y, p_z . Pour p_z , la fonction tracée dans un plan xOz en fonction de θ donne deux cercles.

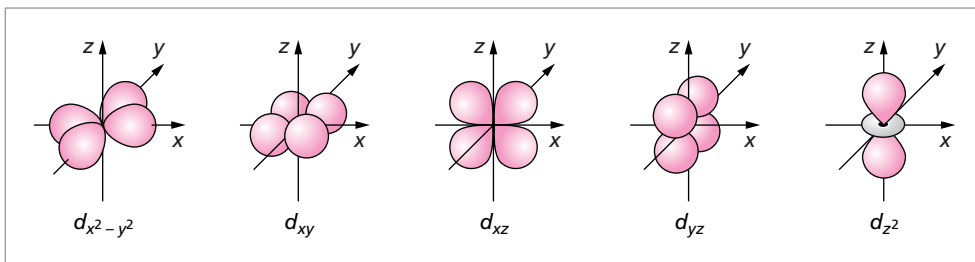


– Les orbitales d ($\ell = 2$) sont au nombre de 5. Elles présentent une symétrie par rapport à un plan. On les nomme d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{(x^2-y^2)}$, d_{z^2} . L'orbitale d_{yz} est symétrique par rapport au plan yOz ; elle présente deux branches orthogonales à deux lobes, ayant chacune une symétrie de révolution par rapport à l'une des bissectrices du plan yOz .

Les orbitales d_{xz} et d_{yz} sont identiques à l'orbitale d_{yz} , mais dans les plans xOz et xOy respectivement.

L'orbitale $d_{(x^2-y^2)}$ est identique aux précédentes, mais dans le plan xOy et avec Ox et Oy pour axes de symétrie de révolution.

L'orbitale d_{z^2} a une symétrie particulière : elle présente à la fois une symétrie de révolution (par rapport à Oz) et une symétrie par rapport au plan xOy .



– Les orbitales f sont au nombre de 7.

3.3. Atomes polyélectroniques

Les procédés les plus simples utilisés pour décrire de façon approximative les atomes à plusieurs électrons sont des extensions naturelles de ceux qui servent à décrire l'atome d'hydrogène. On associe les électrons à des orbitales atomiques à peu près semblables à celles de l'atome d'hydrogène. Chaque orbitale est identifiée par une série de nombres quantiques qui sont les mêmes que ceux qu'on utilise pour l'atome d'hydrogène. L'ordre des niveaux d'énergie des orbitales est résumé, quel que soit le type d'atome, par une règle dite règle de Klechkowski.

Règle : Le niveau d'énergie croît comme $n + \ell$; pour un même $n + \ell$, il croît comme n . On obtient ainsi l'ordre suivant : 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, etc.

On observe à partir du niveau 3 un chevauchement des niveaux de sous-couches de couches différentes : le niveau $4s$ a une énergie inférieure au niveau $3d$. Cette observation a des conséquences importantes pour la structure électronique des atomes, donc pour les propriétés chimiques des éléments. C'est notamment à cet effet que sont dues les séries des éléments de transition.

couche						
1	1s					
2	2s	2p				
3	3s	3p	3d			
4	4s	4p	4d	4f		
5	5s	5p	5d	5f		
6	6s	6p	6d	6f		

• **Règles d'occupation des orbitales :** les interactions entre électrons conduisent à des règles quantiques très strictes pour l'occupation des orbitales.

Principe d'exclusion de Pauli : Dans un même atome deux électrons ne peuvent avoir les quatre mêmes nombres quantiques.

Par conséquent, une orbitale ou case quantique (n, ℓ, m_ℓ donnés) ne peut être occupée que par deux électrons au maximum, de spins opposés. On dit qu'ils ont des spins antiparallèles. Les électrons au sein de ces cases quantiques seront représentés par des flèches mis tête-bêche caractérisant les valeurs opposées de leur spin.

Exemple : la représentation des électrons dans des orbitales de type s s'effectue de la manière suivante :

2 électrons dans l'orbitale s



Règle de Hund : Quand plusieurs orbitales ont la même énergie, les électrons tendent à occuper le maximum d'orbitales avant de saturer chacune d'entre elles. Le spin total d'un atome doit toujours être maximal.

La règle s'applique, en particulier, lorsque plusieurs électrons se répartissent dans une même catégorie de sous-couche (orbitales de même énergie).

Exemple : la seule configuration valable dans le cas de quatre électrons que l'on veut placer dans les orbitales de type p est :

4 électrons dans les orbitales « p »



• Structures électroniques dans l'état fondamental

Définition : L'état fondamental est celui qui correspond à la plus faible énergie du système.

C'est en principe celui qui est occupé lorsque l'atome est isolé. Les électrons se placent dans les différentes orbitales de façon à mobiliser ce niveau d'énergie. Le remplissage des niveaux se fait en suivant les deux règles de Pauli et de Hund.

Considérons quelques exemples particuliers. L'atome d'oxygène a une charge nucléaire de 8, de sorte que les deux premiers électrons garnissent l'orbitale $1s$, les troisième et quatrième électrons doivent alors se loger dans l'orbitale $2s$ et les quatre autres se répartissent entre les trois orbitales $2p$. On décrit la configuration résultante en écrivant : $1s^2 2s^2 2p^4$, où $1s$, $2s$, $2p$ indiquent le type d'orbitale et les exposants indiquent le nombre d'électrons occupant ces orbitales. De la même façon, on trouve que la configuration électronique du sodium ($Z = 11$) est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

À partir du niveau $4s$ le chevauchement, signalé plus haut, des niveaux d'une couche sur une autre apparaît : le niveau $3d$ se remplit après le niveau $4s$. Ainsi pour le fer (Fe : $Z = 26$), on a : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. La configuration électronique s'écrit par n croissant, soit : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.

Dans certains cas, en particulier lors du remplissage des cases d et f , des écarts à la loi de Hund se peuvent se produire. Cela provient de très légères modifications des niveaux d'énergie des orbitales lorsqu'elles sont occupées.

Exemple : on note une anomalie de remplissage pour l'élément chrome (Cr : $Z = 24$). Un électron de la couche $4s$ passe en $3d$. Cela est dû à la stabilisation du système lorsque la sous-couche d est complète ou demi-complète. La configuration électronique correcte sera $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. Le même phénomène est observé pour le cuivre où là aussi un électron va passer de la couche $4s$ vers la couche $3d$. La configuration électronique correcte sera $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$.

ÉNONCÉS

Exercice 1 Énergie de liaison des nucléons

1. Donner le nombre de neutrons et de protons dans un noyau de fer ^{56}Fe ($Z = 26$). Calculer l'énergie de liaison moyenne par nucléon (en MeV).
 2. Donner la valeur de Z pour l'ion Fe^{2+} .
- Données :** masse du fer 56 : $55,913 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $m_p = 1,67252 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$; $m_n = 1,67482 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Exercice 2 Radioactivité

1. À partir de l'écriture des réactions nucléaires :
 - identifier l'élément formé lorsque le ^{238}U émet une particule α ;
 - identifier l'élément formé lorsque le ^{114}Cs émet une particule α ;
 - identifier l'élément formé lorsque le ^{11}Li émet une particule β .
2. Déterminer l'activité absolue A de 1 g de ^{60}Co , sa constante radioactive λ étant de $4,18 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$.
3. Un isotope radioactif se désintègre à une vitesse telle qu'après 68 minutes, il ne reste que $\frac{1}{4}$ de sa masse initiale. Calculer sa constante radioactive et sa période.
4. Le carbone 14 se désintègre (émission β) avec une période de 5 570 ans.
 - a. Écrire la réaction de désintégration.
 - b. Dans un organisme vivant, la radioactivité de ^{14}C correspond à 15,3 désintégrations par minute et par gramme de carbone. Un fragment de charbon de bois trouvé dans la grotte de Lascaux a une radioactivité ^{14}C qui correspond à 2,25 désintégrations par minute et par gramme. Quel est l'âge de ce morceau de charbon ?

Exercice 3 Électrons et nombres quantiques

1. Quel est le nombre maximum d'électrons sur une couche de nombre quantique principal $n = 2$? $n = 3$?
2. Généralisation : quel est le nombre d'orbitales atomiques d'une couche de rang n ?

Exercice 4 Configuration électronique du fluor

1. Quelle est la configuration électronique du fluor ($Z = 9$) ?
2. La représenter à l'aide des cases quantiques.
3. Donner les nombres quantiques caractéristiques de chaque électron.

Exercice 5 Application de la règle de Klechkowski

Préciser les configurations électroniques dans l'état fondamental des atomes et des ions suivants : Si ($Z = 14$), V ($Z = 23$), Fe^{2+} ($Z = 26$) et Sb ($Z = 51$).

SOLUTIONS

1 1. Il y a 26 protons et $56 - 26$, soit 30, neutrons dans un noyau de ^{56}Fe .
Pour calculer l'énergie de liaison moyenne, on détermine d'abord le défaut de masse, Δm :

$$\Delta m = 26 \times m_p + 30 \times m_n - \frac{M_{\text{Fe}}}{N} \quad (\text{avec } N : \text{Nombre d'Avogadro})$$

$$26 \times 1,67252 \cdot 10^{-27} + 30 \times 1,67482 \cdot 10^{-27} - \frac{55,913 \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23}} = 8,97 \cdot 10^{-28} \text{ kg}$$

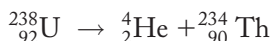
On en déduit l'énergie de liaison moyenne par nucléon :

$$\Delta E_{\text{moyen}} = \frac{\Delta m \times c^2}{56} = 1,44 \cdot 10^{-12} \text{ J} = 9 \text{ MeV}$$

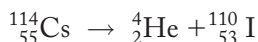
(L'unité MeV correspond au méga-électron volt avec $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ et $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$.)

2. $Z = 26$.

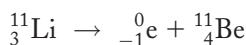
2 1. L'élément formé lorsque le noyau ^{238}U émet une particule α (^4_2He) est le ^{234}Th (thorium) comme le montre l'écriture de la réaction :



– L'élément formé lorsque le noyau ^{114}Cs émet une particule α (^4_2He) est le ^{110}I (iode) comme le montre l'écriture de la réaction :



– L'élément formé lorsque le noyau ^{11}Li émet une particule β ($^0_{-1}\text{e}$) est le ^{11}Be (béryllium) comme le montre l'écriture de la réaction :



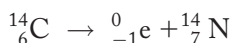
Ici, il faut penser à une émission de type β^- suite au rapport $\frac{N}{Z}$ élevé du $^{11}_3\text{Li}$, soit $Z = 3$ protons et $N = 11 - 3 = 8$ neutrons.

2. L'activité absolue A de 1 g de ^{60}Co sera égale à :

$$A = \lambda n = 4,18 \cdot 10^{-19} \times \frac{N}{58,33} = 4,31 \cdot 10^{13} \text{ dps}$$

3. Le calcul de la constante radioactive, λ , s'effectue à partir de la loi de désintégration radioactive : $\ell n \left[\frac{n}{n_0} \right] = -\lambda t$ avec $n = \frac{n_0}{4}$, on en déduit que $\lambda = 0,0204 \text{ min}^{-1}$. La valeur de la période peut alors être déterminée par la relation $\tau = \frac{\ell n 2}{\lambda} = 34 \text{ min}$.

4.a. La réaction radioactive pour le ^{14}C , processus de désintégration β^- , est la suivante :



L'âge du morceau de charbon, t , se déduit de la loi de désintégration radioactive :

$$\ln \left[\frac{n}{n_0} \right] = -\lambda t \text{ en remplaçant le nombre de noyaux initiaux, } n_0, \text{ et au temps } t, n, \text{ par}$$

les activités correspondantes, A_0 et A . Il vient alors $\ln \left[\frac{n}{n_0} \right] = \ln \left[\frac{A}{A_0} \right] = -\lambda t$ avec

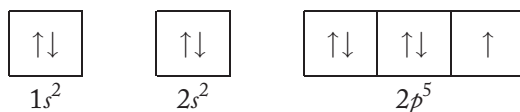
$$\lambda = \frac{\ln 2}{\tau} = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ an}^{-1}. \text{ On en déduit } t = 15\,459 \text{ ans.}$$

3 1. Pour le niveau $n = 2$, il y a 1 orbitale s et 3 orbitales p , soit d'après le principe de Pauli (2 électrons par orbitales au maximum), 8 électrons. Pour le niveau $n = 3$, il y a 1 orbitale s , 3 orbitales p et 5 orbitales d , soit 18 électrons.

2. On peut généraliser et dire que le nombre d'électrons pour une couche de rang n est égal à $2n^2$.

4 1. Dans le cas du fluor, on a 9 électrons à placer. En suivant la règle de Klechkowski on aura la configuration électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^5$

2. Via la représentation par les cases quantiques on aura :



3. Les nombres quantiques pour les électrons $1s$ sont :

n	ℓ	m_ℓ	m_s
1	0	0	1/2
1	0	0	-1/2

Les nombres quantiques pour les électrons $2s$ sont :

n	ℓ	m_ℓ	m_s
2	0	0	1/2
2	0	0	-1/2

Les nombres quantiques pour les électrons $2p$ sont :

n	ℓ	m_ℓ	m_s
2	1	-1	1/2
2	1	-1	-1/2
2	1	0	1/2
2	1	0	-1/2
2	1	+1	1/2

(car selon la règle de Hund, le spin total d'un atome doit être maximal).

5 Dans le cas du silicium, on a 14 électrons à placer. On a la configuration électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

Dans le cas du vanadium, on a 23 électrons à placer. On aura la configuration électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ (on n'oublie pas que l'orbitale $4s$ se remplit avant les orbitales $3d$).

Dans le cas de l'ion Fe^{2+} , on a 24 électrons à placer (la valeur de Z donne le numéro atomique, soit le nombre de protons de l'atome de fer. L'ion Fe^{2+} a le même nombre de protons que l'atome de fer. L'ion Fe^{2+} a juste perdu 2 électrons par rapport à l'atome de fer). On aura la configuration électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ (ce sont les électrons de l'orbitale $4s$ qui partent avant ceux des orbitales $3d$).

Dans le cas de l'antimoine, on a 51 électrons à placer. On aura la configuration électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$ (on n'oublie pas que les orbitales ns se remplissent avant les orbitales $(n-1)d$, soit l'orbitale $4s$ avant les orbitales $3d$ et l'orbitale $5s$ avant les orbitales $4d$).

Classification périodique des éléments. Périodicité des propriétés

Ce chapitre présente les propriétés des éléments chimiques en fonction de leur classement dans le tableau périodique, dont il faut connaître le principe de construction. L'étudiant doit en outre connaître la signification et l'évolution de l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique et l'électronégativité d'un élément et prévoir les variations des rayons atomiques et ioniques tout au long du tableau périodique.

1. Construction du tableau	24
2. Énergie d'ionisation, affinité électronique et électronégativité	26
2.1. Énergie d'ionisation	26
2.2. Affinité électronique	28
2.3. Électronégativité	29
3. Évolution des rayons chimiques dans le tableau périodique	30

INTRODUCTION

Les chimistes ont essayé de classer les éléments qu'ils connaissaient à partir de similitudes de leurs propriétés physico-chimiques. Une classification périodique des éléments a pour fonction de réunir dans un tableau les différents éléments en faisant apparaître des groupes d'éléments qui possèdent les mêmes propriétés physico-chimiques.

La classification périodique est longtemps restée très approximative et il a fallu attendre celle proposée par Mendeleïev (1834-1907) organisée alors par masse atomique croissante, et organisée aujourd'hui par numéro atomique croissant (cf. page suivante) pour obtenir un classement régulier et périodique. Elle reflète la périodicité des niveaux énergétiques. Dans une colonne on trouve les éléments qui possèdent la même structure électronique périphérique et dans des colonnes voisines ceux qui correspondent au remplissage des mêmes types de sous-couches périphériques. On aura ainsi des groupes de colonnes s , p , d .

1. CONSTRUCTION DU TABLEAU

Chaque période commence avec un élément qui possède un seul électron de valence dans une orbitale s . La première période n'a que deux éléments, puisque l'orbitale $1s$ ne peut loger que deux électrons. Le troisième électron du lithium se trouve dans l'orbitale $2s$: c'est le début de la deuxième période. Puisqu'il y a une orbitale $2s$ et 3 orbitales $2p$, chacune est capable d'accepter 2 électrons, 8 éléments prennent place dans le tableau au sein de cette période (du lithium au néon). La troisième période est aussi constituée de 8 éléments et se termine avec l'argon, lorsque les orbitales $3s$ et $3p$ sont entièrement remplies.

Comme l'orbitale $4s$ a une énergie inférieure à celle des orbitales $3d$, une nouvelle période commence avec le potassium avant que des électrons n'occupent les orbitales $3d$. Lorsqu'avec le calcium, l'orbitale $4s$ est saturée, ce sont les 5 orbitales $3d$ qui deviennent disponibles. Ces 5 orbitales peuvent recevoir 10 électrons et, par conséquent il y a 10 métaux de transition qui dans le tableau prennent place dans cette période. Une fois ces 10 éléments placés la quatrième période se complète par le remplissage des orbitales $4p$. Dans la cinquième période, les orbitales $5s$, $4d$ et $5p$ sont successivement remplies. La sixième période est différente en ce sens qu'après la saturation de l'orbitale $6s$ et l'entrée d'un électron $5d$, les orbitales $4f$ deviennent disponibles par ordre d'énergie croissante. Il y a ainsi 7 orbitales f , soit 14 éléments nommés terres rares. Lorsque ces 14 éléments sont rangés dans le tableau, les derniers métaux de transition apparaissent à mesure que les orbitales $5d$ se remplissent. Ces métaux sont suivis par les 6 éléments requis pour remplir les 3 orbitales $6p$ et la sixième période se termine avec le radon. La septième période commence avec l'occupation de l'orbitale $7s$ et, après l'entrée d'un électron $6d$, les électrons suivants occupent les orbitales $5f$. Ainsi, le tableau périodique se termine avec la série des actinides, un groupe de 14 éléments dont les propriétés et la structure électronique sont analogues à celles des terres rares.

numéro du groupe
recommandations de L'IUPAC
(1985)

numéro du groupe
chemical abstract service

13 IIIA

hydrogène nom
H symbole
1 1,0 masse atomique relative

numère atomique

2. CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS. PÉRIODICITÉ DES PROPRIÉTÉS 25

Les atomes des éléments à l'état gazeux d'une même colonne du tableau périodique ont, pour la plupart, la même configuration en ce qui concerne leurs électrons de valence et, fait bien connu, les éléments dans une même colonne possèdent des propriétés chimiques semblables. En plus de ces relations générales entre la configuration électronique et les propriétés chimiques, il y a de nombreuses corrélations plus précises que nous verrons dans l'étude des propriétés chimiques des éléments.

2. ÉNERGIE D'IONISATION, AFFINITÉ ÉLECTRONIQUE ET ÉLECTRONÉGATIVITÉ

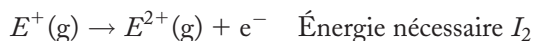
2.1. Énergie d'ionisation

Pour comprendre les détails plus subtils du tableau périodique et du comportement chimique, il faut avoir une idée plus précise de l'énergie avec laquelle un atome retient ses électrons. Celle-ci s'obtient à l'aide de mesures de l'énergie d'ionisation.

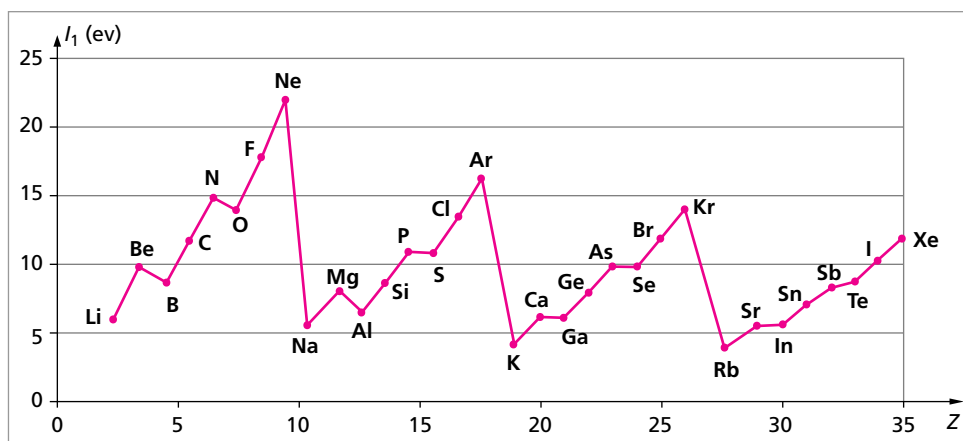
Définition : L'énergie de première ionisation I_1 d'un élément E est l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron de l'élément neutre E :



L'énergie de deuxième ionisation I_2 est l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron du cation chargé une fois :



Pour une période donnée, l'énergie d'ionisation augmente avec le nombre atomique Z , de l'alcalin au gaz noble sensiblement selon une relation affine (figure ci-dessous).



Des anomalies interviennent généralement après le remplissage ou le demi-remplissage d'une sous-couche. Ainsi après Be ($2s^2$) où la sous-couche s est remplie, l'électron externe du bore ($2s^2 2p^1$) doit occuper une sous-couche p d'énergie plus élevée. Il est donc moins lié. De même, après l'azote ($2s^2 2p^3$), 2 électrons de l'oxygène ($2s^2 2p^4$) occupent la même orbitale. Leur répulsion rend plus facile le départ de l'un d'entre eux.

À la fin de la période considérée l'énergie d'ionisation diminue brutalement jusqu'à la valeur correspondant à l'alcalin de la période suivante. On observe donc une série de pics qui correspondent chacun à une période de la classification.

Parmi les éléments d'une même colonne ou du même groupe du tableau périodique, à l'exception des métaux de transition, l'énergie d'ionisation a tendance à décroître à mesure qu'augmente le numéro atomique.

La charge habituelle des cations du groupe I est +1 et que celle du groupe II est +2. En effet, le premier électron d'un métal alcalin peut être arraché facilement ($I_1 = 494 \text{ kJ. mol}^{-1}$ pour Na). Le second nécessite 10 fois plus d'énergie ($I_2 = 4560 \text{ kJ. mol}^{-1}$). Ainsi E^+ sera la charge typique des cations du groupe I. Pour les éléments du groupe II, les deux premières énergies d'ionisation sont beaucoup plus proches (pour Mg, $I_1 = 736 \text{ kJ. mol}^{-1}$ et $I_2 = 1450 \text{ kJ. mol}^{-1}$). Il est plus facile énergétiquement d'arracher ces deux électrons. Cependant une énergie très importante ($I_3 = 7740 \text{ kJ. mol}^{-1}$) sera nécessaire pour arracher le troisième électron du magnésium. Ainsi, dans le groupe II, la charge typique est E^{2+} .

• Calcul de l'énergie d'ionisation

Empiriquement, Slater (1900-1976) a introduit un terme d'écran dans l'expression de l'énergie de l'électron où σ_{ij} est la constante d'écran créée par l'électron j sur l'électron i et Z_{eff} la charge efficace du noyau :

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sum_i \sigma_i$$

et l'énergie d'un électron au niveau n est égale à :

$$E_n = -13,6 \times \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n'^2} \text{ eV}$$

n' est le nombre quantique apparent introduit par Slater afin d'améliorer la concordance entre les niveaux énergétiques réels et les valeurs calculées.

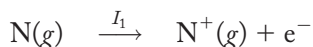
n	1	2	3	4
n'	1	2	3	3,7

Les constantes d'écran σ_{ij} sont données dans le tableau ci-dessous.

$i \backslash j$	1s	2s, 2p	3s, 3p	3d	4s, 4p
1s	0,31				
2s, 2p	0,85	0,35			
3s, 3p	1	0,85	0,35		
3d	1	1	1	0,35	
4s, 4p	1	1	0,85	0,85	0,35

Exemple : calculons l'énergie de première ionisation de l'atome d'azote ($Z = 7$) avec ce modèle et comparons cette valeur à la valeur expérimentale, soit 14,5 eV.

Le processus d'ionisation s'écrit :



La structure électronique de l'atome d'azote N est $1s^2 2s^2 2p^3$. La structure électronique du cation N^+ est $1s^2 2s^2 2p^2$. D'après Slater, il faut considérer les paquets énergétiques d'orbitales « 1s » d'une part, et « 2s2p » d'autre part. Pour un électron 1s, la charge efficace Z_{eff} du noyau atomique de l'azote N et de N^+ est identique et égale à $7 - 0,31$, soit 6,69.

Pour un électron 2s ou 2p, la charge efficace du noyau Z_{eff} est :

– dans l'atome d'azote N :

$$7 - (4 \times 0,35 + 2 \times 0,85) = 7 - 3,10 = 3,90.$$

– dans le cation N^+ :

$$7 - (3 \times 0,35 + 2 \times 0,85) = 7 - 2,75 = 4,25.$$

Ainsi, l'énergie électronique totale de l'atome d'azote N est égale à :

$$E(\text{N}) = -13,6 \times \left[2 \times \left(\frac{6,69}{1} \right)^2 + 5 \times \left(\frac{3,9}{2} \right)^2 \right] = -1479,60 \text{ eV}$$

Pour le cation N^+ l'énergie électronique totale vaut :

$$E(\text{N}^+) = -13,6 \times \left[2 \times \left(\frac{6,69}{1} \right)^2 + 4 \times \left(\frac{4,25}{2} \right)^2 \right] = -1466,66 \text{ eV}$$

Lors du processus d'ionisation, l'énergie mise en jeu est :

$$I_1 = E(\text{N}^+) - E(\text{N})$$

On calcule $I_1 = -1466,66 + 1479,60$, soit 12,94 eV. Expérimentalement, on trouve 14,5 eV. Le pourcentage d'erreur entre la valeur théorique et la valeur expérimentale est de l'ordre de 11 %.

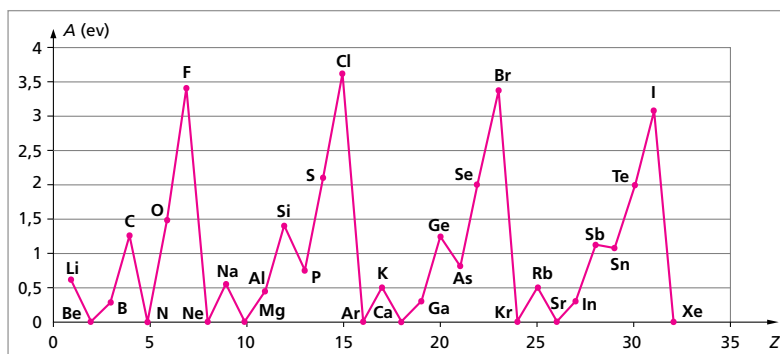
2.2. Affinité électronique

Définition : L'affinité électronique est la quantité d'énergie requise pour extraire un électron d'un ion négatif gazeux suivant le processus :



L'affinité électronique correspond à l'attraction de l'atome pour son électron supplémentaire. Une affinité électronique positive signifie qu'il faut de l'énergie pour enlever l'électron de l'ion et une affinité électronique négative que l'ion négatif isolé est instable.

La figure ci-dessous montre que les affinités électroniques des atomes des halogènes sont supérieures à celles des autres éléments. Dans les atomes des halogènes, il y a une place libre dans les orbitales p de valence. Comme le montrent leurs énergies d'ionisation importantes, leur charge nucléaire retient fortement les électrons p ; il n'est pas surprenant qu'il y ait une grande affinité résiduelle pour un électron additionnel.



Par contre, les atomes de gaz rares n'ont pas d'espace libre dans leurs orbitales de valence et tout électron additionnel doit occuper une orbitale d'énergie plus élevée. Cet électron est très peu attiré par le noyau de l'atome et par conséquent, les affinités électroniques des gaz rares sont pratiquement nulles. Ce raisonnement sert à montrer pourquoi les gaz rares sont pratiquement inertes.

2.3. Électronégativité

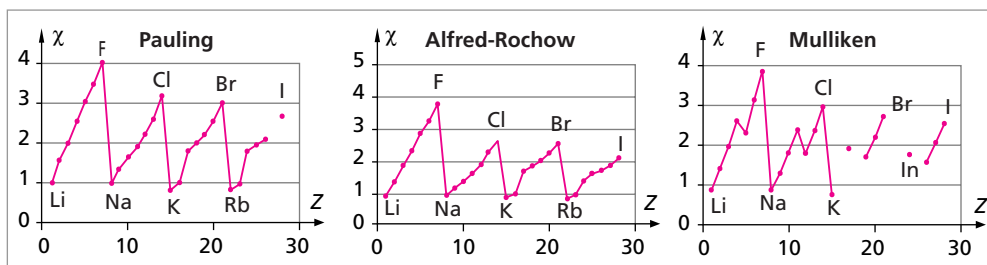
L'électronégativité est une notion très utile en chimie qui permet de prévoir la réactivité des molécules. C'est autant un concept qu'une grandeur mesurable. L'électronégativité, notée χ , quantifie la faculté d'un élément à gagner un ou plusieurs électrons au sein d'une liaison ou encore la faculté à devenir négatif.

De façon générale l'électronégativité varie régulièrement dans le tableau de classification périodique ; elle croît de bas en haut et de gauche à droite.

Les cinq éléments les plus électronégatifs sont en haut à droite dans l'ordre décroissant : F, O, N, Cl et Br. L'élément le plus électropositif est en bas à gauche : Fr.

Ces évolutions peuvent être interprétées simplement en raisonnant sur la taille des atomes et sur leur position dans le tableau. Les atomes tendent à perdre ou à gagner des électrons afin de prendre la structure du gaz rare le plus proche. Les éléments des colonnes de gauche sont électropositifs car il leur suffit de perdre un petit nombre d'électrons pour accéder à la configuration électronique du gaz rare qui précède. Ceux de droite sont électronégatifs car il leur suffit de capter un petit nombre d'électrons pour accéder à la configuration électronique du gaz rare qui suit.

Dans une même colonne le nombre d'électrons augmentant, la taille de l'atome croît vers le bas : ainsi les électrons périphériques sont moins retenus et tendent à partir plus aisément. L'électronégativité croît vers le haut du tableau.



• **L'échelle de Pauling** est basée sur la différence des énergies de liaison pour les molécules diatomiques. Pauling a suggéré que la différence entre les électronégativités χ_A et χ_B de deux atomes A et B est donnée par :

$$|\chi_A - \chi_B| = 0,208 \sqrt{D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}}}$$

où D_{AB} est l'énergie de liaison de la molécule AB (kJ. mol⁻¹) et D_{AA} et D_{BB} sont les valeurs correspondantes pour les molécules A₂ et B₂. On pose par définition $\chi_F = 4$ et on en déduit toutes les autres de proche en proche.

• **L'échelle de Allred et Rochow** permet de calculer l'électronégativité par la relation :

$$\chi_A = \frac{0,359 \times Z_{\text{eff}}}{R_A^2} + 0,744$$

où Z_{eff} est la charge efficace pour un électron qui s'ajoute calculé d'après la méthode de Slater. R_A est le rayon de l'élément A en angström.

Avec les deux échelles, les électronégativités des 5 éléments les plus électronégatifs sont : F ($\chi = 4$), O ($\chi = 3,5$), Cl ($\chi = 3,16$), N ($\chi = 3,04$) et Br ($\chi = 2,96$).

Pour les éléments les moins électronégatifs, on a : Fr et Cs ($\chi = 0,7$).

3. ÉVOLUTION DES RAYONS CHIMIQUES DANS LE TABLEAU PÉRIODIQUE

Beaucoup de rayons métalliques et cationiques sont proches de 100 pm. Les rayons anioniques sont généralement plus grands et souvent proches de 200 pm.

Dans une même période, le rayon atomique diminue. Il augmente dans un même groupe. La diminution le long d'une période, comme du lithium au néon, est due à l'attraction croissante entre le noyau et les électrons avec l'augmentation de la charge nucléaire. L'augmentation le long d'un groupe, comme du lithium au césium, est un résultat de l'occupation d'un nombre de plus en plus important de couches situées de plus en plus loin du noyau.

Les cations sont plus petits que leurs homologues atomes du fait de la perte d'un électron. Comme les rayons métalliques et pour les mêmes raisons, les rayons cationiques diminuent le long d'une période et augmentent le long d'un groupe. À l'inverse, les anions sont plus gros que leurs homologues atomes : les électrons supplémentaires exercent un effet répulsif les uns sur les autres.

ÉNONCÉS

Exercice 1 Énergies d'ionisation

- 1.a. Quelle est la structure électronique du mercure (Hg : $Z = 80$) ?
- b. Entre l'or (Au : $Z = 79$) et le mercure, quel élément possède la plus forte énergie de première ionisation ? Qu'en est-il de l'énergie de deuxième ionisation ? Justifier les réponses.
- 2.a. Donner la structure électronique du calcium Ca, de Ca^+ , Ca^{2+} et Ca^{3+} .
- b. Calculer, en utilisant les constantes d'écran de Slater, l'énergie de première, de seconde et de troisième ionisation du calcium (I_1 , I_2 , I_3) ainsi que les longueurs d'ondes minimales des photons (λ_1 , λ_2 , λ_3) qui permettront ces trois ionisations. Dans quel domaine du spectre se situent-elles ?
- c. En déduire la charge usuelle de cet élément. Justifier votre réponse.

Exercice 2 Électronégativité

En utilisant la définition de Allred et Rochow :

$$\chi = \frac{0,359 Z_{\text{eff}}}{r_{\text{A}}^2} + 0,744$$

(Z_{eff} est la charge effective du noyau et r_{A} le rayon atomique), calculer et commenter l'électronégativité des éléments suivants :

Éléments	Li	B	O	F
r_{A} (Å)	1,23	0,80	0,74	0,72

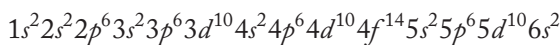
Exercice 3 Rayons atomiques et ioniques

Dans chacune des paires suivantes, quel serait l'atome ou l'ion le plus volumineux :

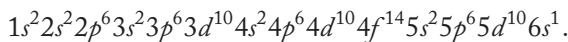
- a. Ca, Ba b. S, Na c. O^{2-} , F
- d. S^{2-} , Se^{2-} e. Na^+ , Ne

SOLUTIONS

1 1.a. Le mercure a la configuration électronique suivante :



b. L'or a la configuration électronique suivante :



Donc $I_{1\text{Hg}} > I_{1\text{Au}}$, car la première ionisation de Au lui permet de passer en $5d^{10}$, ce qui correspond à une configuration stable : une catégorie d'orbitales complètement remplies. Par contre, $I_{2\text{Au}} > I_{2\text{Hg}}$, car cette fois-ci, c'est Hg qui lorsqu'il perd 2 électrons présente la configuration stable en $5d^{10}$.

2.a. La configuration électronique du calcium, Ca ($Z = 20$) est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

La configuration électronique de l'ion Ca^+ est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

La configuration électronique de l'ion Ca^{2+} est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

La configuration électronique de l'ion Ca^{3+} est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

b. La réaction correspondant à l'énergie de première ionisation sera :



et on aura $I_1 = E_{\text{Ca}^+} - E_{\text{Ca}}$. La différence d'énergie entre Ca et Ca^+ concerne les électrons du niveau $n = 4$, donc :

$$I_1 = E_{\text{Ca}^+} - E_{\text{Ca}} = E'_4 - E_4$$

avec E'_4 énergie du niveau 4 de Ca^+ et E_4 énergie du niveau 4 de Ca.

$$E_4 = \left[-13,6 \times \frac{(20 - 0,35 - 8 \times 0,85 - 10 \times 1)^2}{3,7^2} \right] \times 2 = -16,14 \text{ eV}$$

$$E'_4 = \left[-13,6 \times \frac{(20 - 8 \times 0,85 - 10 \times 1)^2}{3,7^2} \right] \times 1 = -10,17 \text{ eV}$$

$$I_1 = -10,17 + 16,14 = 5,97 \text{ eV} = 575 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

La longueur d'onde $\lambda_1 = \frac{h \times c}{E} = \frac{h \times c}{I_1} = 2,07.10^{-7} \text{ m}$ qui se trouve dans le domaine des ultra-violets (U.V.). La réaction correspondant à l'énergie de deuxième ionisation est :



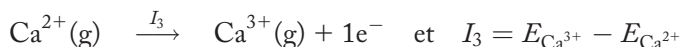
et on a :

$$I_2 = E_{\text{Ca}^{2+}} - E_{\text{Ca}^+}$$

La différence d'énergie entre Ca^{2+} et Ca^+ sera au niveau des électrons du niveau $n = 4$, d'où on peut écrire que $I_2 = E_{\text{Ca}^{2+}} - E_{\text{Ca}^+} = -E'_4 = 10,17 \text{ eV}$.

La longueur d'onde $\lambda_2 = \frac{h \times c}{E} = \frac{h \times c}{I_2} = 1,22.10^{-7}$ m se trouve dans le domaine des ultra-violet (U.V.).

La réaction correspondant à l'énergie de troisième ionisation est :



La différence d'énergie entre Ca^{2+} et Ca^{3+} concerne les électrons du niveau $n = 3$, d'où on peut écrire que :

$$I_1 = E_{\text{Ca}^{3+}} - E_{\text{Ca}^{2+}} = E_3''' - E_3''$$

avec E_3''' étant l'énergie du niveau 3 de Ca^{3+} et E_3'' étant l'énergie du niveau 3 de Ca^{2+} .

$$E_3''' = \left[-13,6 \times \frac{(20 - 6 \times 0,35 - 8 \times 0,85 - 2 \times 1)^2}{3^2} \right] \times 7 = -875,95 \text{ eV}$$

$$E_3'' = \left[-13,6 \times \frac{(20 - 7 \times 0,35 - 8 \times 0,85 - 2 \times 1)^2}{3^2} \right] \times 8 = -925,56 \text{ eV}$$

$$I_1 = -875,95 + 925,56 = 49,61 \text{ eV} = 4780 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La longueur d'onde $\lambda_3 = \frac{h \times c}{E} = \frac{h \times c}{I_3} = 2,50.10^{-8}$ m appartient au domaine des rayons X (RX).

c. On constate que I_1 et I_2 sont du même ordre de grandeur. Par contre, il y a une plus forte différence d'énergie entre I_2 et I_3 . On peut penser que Mg perdra facilement 2 électrons et que l'on aura beaucoup de difficultés à lui arracher le 3^e électron. La charge typique du magnésium est +2, ce qui lui permet d'atteindre la configuration électronique stable du gaz rare qui le précède.

2 Pour calculer l'électronégativité selon Allred et Rochow, on doit obtenir Z_{eff} pour un électron qui s'ajoute.

– Électronégativité de Li :

$$\chi = \frac{0,359 \times (3 - 0,35 - 2 \times 0,85)}{1,23^2} + 0,744 = 0,97$$

– Électronégativité de B :

$$\chi = \frac{0,359 \times (5 - 3 \times 0,35 - 2 \times 0,85)}{1,23^2} + 0,744 = 2$$

– Électronégativité de O :

$$\chi = \frac{0,359 \times (8 - 6 \times 0,35 - 2 \times 0,85)}{1,23^2} + 0,744 = 3,50$$

– Électronégativité de F :

$$X = \frac{0,359 \times (9 - 7 \times 0,35 - 2 \times 0,85)}{1,23^2} + 0,744 = 4,10$$

3 a. C'est le baryum (Ba). Les deux éléments appartiennent à la même colonne, celle des alcalino-terreux. Ba est un élément de la sixième période et le calcium un élément de la quatrième période. On sait que les rayons augmentent le long d'une colonne. Les valeurs numériques pour ces deux atomes sont $r_{\text{Ba}} = 217,4 \text{ pm}$ et $r_{\text{Ca}} = 197,4 \text{ pm}$.

b. C'est le sodium (Na). Le soufre et le sodium appartiennent à la même période, la troisième, avec le sodium ($Z = 11$) à gauche du soufre ($Z = 16$). On sait que les rayons atomiques diminuent le long d'une période. Les valeurs numériques pour ces deux atomes sont $r_{\text{Na}} = 185,8 \text{ pm}$ et $r_{\text{S}} = 103,5 \text{ pm}$.

c. C'est O^{2-} , car ce dianion a 8 protons et 10 électrons, tandis que F^- a 9 protons et 10 électrons. Par un simple effet électrostatique, la répulsion sera plus grande dans le cas de O^{2-} , donc le rayon du dianion sera plus grand. Les valeurs numériques pour ces deux anions sont $r_{\text{O}^{2-}} = 140 \text{ pm}$ et $r_{\text{F}^-} = 133 \text{ pm}$.

d. C'est Se^{2-} . Ce sont deux dianions appartenant à la même colonne. Se est un élément de la quatrième période et S est un élément de la troisième période, et on sait que les rayons ioniques augmentent le long d'une colonne. Les valeurs numériques pour ces deux anions sont $r_{\text{Se}^{2-}} = 198 \text{ pm}$ et $r_{\text{S}^{2-}} = 184 \text{ pm}$.

e. C'est le néon (Ne), car ce dernier a 10 électrons et 10 protons. L'ion sodium a lui 10 électrons et 11 protons. L'attraction électrostatique sera plus forte dans le cas de l'ion sodium, donc le rayon du néon sera plus grand. Les valeurs numériques pour ces deux éléments sont $r_{\text{Ne}} = 150 \text{ pm}$ et $r_{\text{Na}^+} = 102 \text{ pm}$.

La liaison chimique. Orbitales moléculaires et hybridation

Le chapitre aborde les différents types de liaisons : ionique, covalente et métallique. Il présente les règles d'écritures des formules de Lewis pour les atomes et les molécules et la règle VSEPR qui permet de prévoir la géométrie des édifices polyatomiques. Les interactions intermoléculaires de type forces de London, forces de Van der Waals et liaison hydrogène sont décrites. Enfin le chapitre expose le principe de la création d'une liaison entre atomes à partir des interactions entre leurs orbitales atomiques. La distribution électronique finale au sein d'une molécule pourra alors être décrite.

1. Différents types de liaison – modèles de Lewis	36
1.1. Électrons de valence	36
1.2. Règle de l'octet	37
1.3. Différents types de liaison	37
2. Géométrie des entités polyatomiques. Règles de Gillespie	39
2.1. Structure linéaire	40
2.2. Structure triangulaire	40
2.3. Structure tétraédrique	40
2.4. Structure bipyramide à base triangle	41
2.5. Structure bipyramide à base carrée	42
3. Autres types d'interactions	42
3.1. Les forces de London	42
3.2. Les forces de Keesom	43
3.3. Liaisons de Van der Waals	43
3.4. Un cas particulier important : la liaison hydrogène	44
4. Orbitales moléculaires	45
4.1. Orbitales moléculaires σ	46
4.2. Orbitales moléculaires π	47
4.3. Structure des molécules de type X_2	47
5. Hybridation des orbitales	49
5.1. Hybridation sp	49
5.2. Hybridation sp^2	50
5.3. Hybridation sp^3	51
5.4. Autres types d'hybridation	52

INTRODUCTION

La formation d'une liaison s'accompagne d'une redistribution des électrons externes (électrons de valence) entre les 2 atomes. Chaque électron se trouve placé dans le champ électrostatique des 2 noyaux. Les répartitions spatiales les plus probables sont modifiées. Il y a formation d'une liaison ou d'une structure stable lorsque l'énergie des nouvelles répartitions électroniques est inférieure aux précédentes dans les atomes isolés.

Différents modèles ont été construits pour rendre compte de la formation des liaisons. Le modèle classique de Lewis (1916) est étudié dans ce chapitre.

1. DIFFÉRENTS TYPES DE LIAISON – MODÈLES DE LEWIS

1.1. Électrons de valence

Définition : Ce sont les électrons situés sur la dernière couche occupée de l'atome.

Ils forment la partie externe du nuage électronique et sont donc les premiers à entrer en interaction avec des atomes voisins. Les propriétés chimiques d'un atome dépendent largement de la structuration de ses électrons de valence.

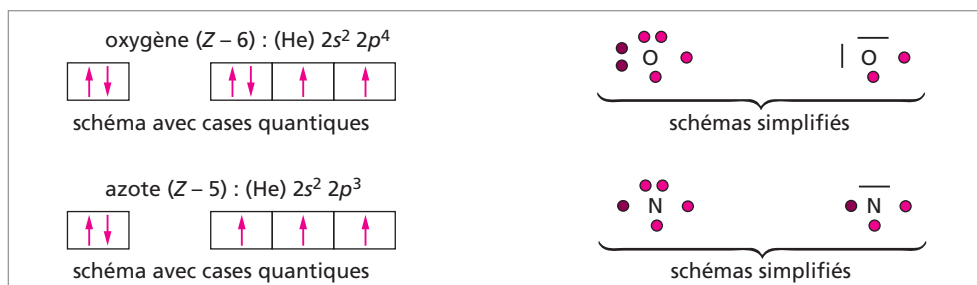
Une façon grossière mais commode de représenter la disposition des électrons dans les molécules consiste à faire usage de points pour les seuls électrons de valence. Ainsi l'équation :



symbolise la formation d'une liaison par recouvrement des orbitales atomiques à demi occupée. De même, la structure :



signifie que dans HF les atomes sont liés par un doublet et que 6 des électrons de valence du fluor sont «non liants» : ils sont localisés près de l'atome de fluor et ne participe à aucune liaison. Les formules où les électrons sont représentés par des points permettent de vite voir combien de liaisons un atome peut former. Ainsi l'atome d'oxygène et l'atome d'azote pourront former respectivement 2 et 3 liaisons covalentes.



1.2. Règle de l'octet

La règle de l'octet stipule qu'un atome autre que l'hydrogène tend à former des liaisons jusqu'à ce qu'il soit entouré de 8 électrons. Cette structure à 8 électrons apparaît très stable car c'est une structure de gaz rare très inerte chimiquement (satisfaisant spontanément à la structure à 8 électrons, ils n'ont aucune tendance à former des liaisons pour la respecter). Comme le montrent les formules, HF, H₂O, NH₃, cette règle est suivie par les atomes de la seconde période. Pour ces atomes, la règle de l'octet revient à affirmer que le nombre de liaisons covalentes est égal au nombre maximal de leurs orbitales à demi-occupées. Ces atomes n'ont que 4 orbitales de valence et ne peuvent donner donc plus de 4 liaisons covalentes. En formant ces liaisons, ils ne peuvent s'entourer de plus de $4 \times 2 = 8$ électrons, exactement comme l'exprime la règle.

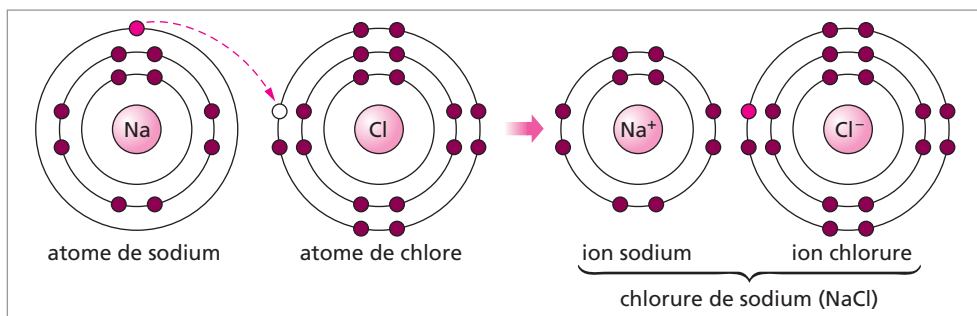
Il arrive souvent que les atomes autres que ceux de la deuxième période ne suivent pas la règle de l'octet. Par exemple le phosphore forme deux chlorures PCl₃ et PCl₅. Le premier des deux est analogue à NH₃ ou NCl₃ et suit la règle de l'octet. Toutefois dans PCl₅, l'atome P est entouré de 10 électrons. Quoique ce composé n'obéisse pas à la règle de l'octet, sa formation peut s'expliquer en fonction du nombre maximal d'orbitales de valence à demi-occupées disponibles dans l'atome de P. La configuration normale des électrons de valence pour P est $3s^2 3p^3$. Cependant, l'énergie des orbitales 3d de l'atome n'est que légèrement supérieure à celle des orbitales 3p et nous pouvons donc dire que le nombre maximal d'orbitales de valence à demi-occupées est de 5 suivant la configuration $3s^1 3p^3 3d^1$. D'autres « violations » de la règle de l'octet, comme l'existence de SF₄ ou SF₆, peuvent s'expliquer de la même manière.

1.3. Différents types de liaison

Trois types de liaisons interviennent : la liaison ionique, la liaison covalente et la liaison métallique. La liaison ionique et la liaison covalente sont deux types de liaisons extrêmes ; L'intérêt de ces 2 modèles réside en ce que la plupart des liaisons chimiques ont des propriétés de nature intermédiaires mais proches de l'un ou l'autre. Nous pourrions donc rendre compte de la nature de la plupart des liaisons en nous servant de ces deux types extrêmes de liaisons.

• **Liaisons ioniques** : la liaison ionique se rencontre dans les composés des éléments très électropositifs, comme les alcalins, liés à des éléments très électronégatifs, comme les halogènes (exemple NaCl). Il y a transfert intégral d'électrons d'un élément vers l'autre : le premier prend la structure du gaz rare qui le précède ; le second prend la structure du gaz rare qui le suit. Il se forme des ions de signe contraire. On peut écrire :





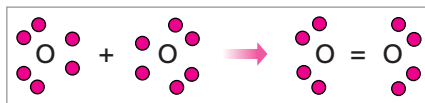
• **Liaisons covalentes** : dans la théorie classique de Lewis, la liaison est formée par la mise en commun d'électrons afin d'atteindre pour chaque atome la structure du gaz rare suivant. Il y a deux mécanismes :

- Mise en commun partagée : *liaison covalente*
- Mise en commun unilatérale : *liaison dative*

Dans le cas des molécules diatomiques à noyaux identiques comme H_2 , N_2 , O_2 et Cl_2 , les deux atomes ont la même énergie d'ionisation et la même affinité électronique. Les propriétés de ces molécules montrent qu'il y a un partage symétrique d'électrons entre les deux noyaux. La formation et la stabilité de ces molécules symétriques découlent d'une mise en commun à part égale d'électrons de valence et, à cause de cela, elles sont considérées comme des exemples de liaison covalente. On peut dire donc que les deux électrons appartiennent à la molécule entière, plutôt qu'à l'un ou l'autre des noyaux.

Les 2 électrons se répartissent symétriquement autour des 2 noyaux.

Une liaison dative peut se constituer entre 2 atomes dont l'un possède un doublet (atome donneur) et l'autre une lacune (atome accepteur). Le doublet du premier occupe la lacune de l'autre.



La liaison obtenue est strictement une liaison covalente et sera traitée par la suite sans distinction ; seul son principe de formation diffère. Une fois formée, elle est indiscernable des autres. Toutefois, afin de faciliter la lisibilité des diagrammes de Lewis, on la note par une flèche.

• **Polarisation, caractère ionique partiel** : dans les liaisons associant 2 atomes d'électronégativité différente, l'orbitale moléculaire n'est pas également répartie sur les 2 atomes. La probabilité de présence de l'électron est plus forte du côté de l'atome le plus électronégatif. Il en résulte une polarisation de la liaison.

Cela revient à faire apparaître à une extrémité de la molécule un excédent de charges négatives et un excédent de charges positives à l'autre extrémité, notées δ^+ et δ^- .

Dans HF, (longueur de liaison $\ell = 0,92 \text{ \AA}$), la valeur de δ peut être trouvée. Le moment dipolaire $\mu = q\ell$ se mesure en debye. Le debye (D), unité appropriée à l'évaluation des

moments dipolaires des molécules, vaut par définition $0,33 \cdot 10^{-29}$ coulomb.mètre. Si δ est la fraction de charge d'électron placée sur les noyaux des 2 atomes, $\mu = \delta e \ell$. On dit que δ est le pourcentage ionique partiel de la liaison.

Exemple : pour HF, $\mu = 1,82$ D et $\delta = \frac{1,82 \times 0,33 \cdot 10^{-29}}{0,92 \cdot 10^{-10} \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 0,41$.

• **Liaison métallique :** de nombreux éléments ne peuvent pas former de liaison entre eux suivant l'un des mécanismes précédents. Ce sont les éléments électropositifs (métaux et métaux de transition). Ils possèdent des électronégativités trop peu différentes pour donner lieu à des transferts complets d'électrons de l'un à l'autre (liaison ionique). Ils possèdent trop peu d'électrons sur leur couche de valence pour atteindre la structure du gaz rare suivant par mise en commun d'électrons (liaison covalente).

La liaison métallique est assurée par la mise en commun des électrons périphériques de tous les atomes constituant le cristal métallique. Les électrons de valence sont totalement délocalisés dans tout le volume du métal. Ce « gaz électronique » crée ainsi une sorte de liaison communautaire entre tous les ions positifs fixés aux nœuds du réseau. Les électrons délocalisés peuvent circuler en liberté dans le métal sans toutefois pouvoir le quitter, car il est entouré d'une barrière de potentiel qui repousse les électrons arrivant à la surface.

2. GÉOMÉTRIE DES ENTITÉS POLYATOMIQUES. RÈGLES DE GILLESPIE

La théorie de la Répulsion des Paires Électroniques des Couches de Valence (ou Valence Shell Electron Pair Repulsion VSEPR) permet de prévoir rapidement la géométrie des molécules et des ions en raisonnant sur les paires d'électrons de la couche de valence.

L'hypothèse de base montre que les électrons tendent à s'éviter autant que possible. Chaque atome s'organise alors afin de minimiser l'énergie de répulsion de Coulomb qui est considérable entre deux doublets d'électrons. Les doublets vont s'éloigner donc au maximum les uns des autres et prendre la géométrie la plus symétrique possible soit :

2 doublets → Structure linéaire : AX_2

3 doublets → Structure triangulaire (à 120°) : AX_3 ou AX_2E

4 doublets → Structure tétraédrique : AX_4 ou AX_nE_m (avec $n + m = 4$)

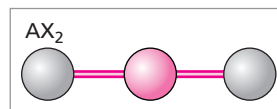
5 doublets → Structure bipyramide à base triangle : AX_5 ou AX_nE_m (avec $n + m = 5$)

6 doublets → Structure bipyramide à base carrée : AX_6 ou AX_nE_m (avec $n + m = 6$)

Dans la terminologie AX_nE_m , A représente l'atome central, X les doublets liants avec n le nombre de doublets liants, et E les doublets non liants (s'il y en a) avec m leur nombre. Pour l'application de la règle, on compte une liaison multiple comme un seul doublet (comme si elle était simple).

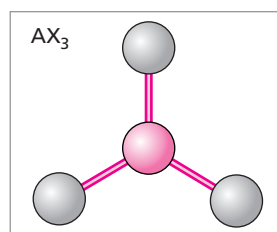
2.1. Structure linéaire

Ce type d'arrangement s'observe pour les molécules n'ayant que deux doublets de valence autour d'un atome central comme pour BeCl_2 . Le béryllium $2s^2$ passe à un état excité avec occupation des orbitales $2p$ pour adopter la configuration électronique finale, $2s^1 2p^1$, lui permettant de se relier à 2 atomes de chlore. On obtient une structure linéaire de type AX_2 . Les angles de liaisons autour de l'atome central sont de 180° . Par conséquent, la molécule est dans un plan.

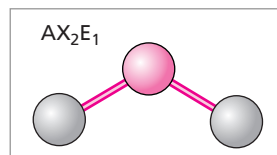


2.2. Structure triangulaire

Ce type d'arrangement s'observe pour les molécules qui ont trois doublets de valence autour d'un atome central comme pour BF_3 . Le bore $2s^2 2p^1$ passe à un état excité pour adopter la configuration électronique finale, $2s^1 2p^2$, lui permettant de se relier à 3 atomes de fluor. On obtient une structure triangle plan de type AX_3 . Les angles de liaisons autour de l'atome central sont de 120° . Par conséquent, la molécule est dans un plan.



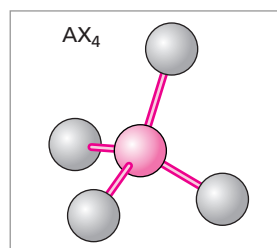
Dans le cas de GeCl_2 , on aura une molécule du type AX_2E_1 correspondant à une structure en V.



2.3. Structure tétraédrique

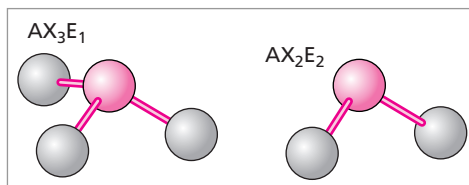
Ce type d'arrangement s'observe pour les molécules qui ont trois doublets de valence autour d'un atome central comme pour CH_4 , NH_3 ou H_2O .

Dans le cas de CH_4 , le carbone $2s^2 2p^2$ passe à un état excité pour adopter la configuration électronique finale, $2s^1 2p^3$, lui permettant de se relier à 4 atomes d'hydrogène. On obtient une structure tétraédrique de type AX_4 . Les angles de liaisons autour de l'atome central sont de $109^\circ 27'$. Par conséquent, la molécule n'est pas plane.



Pour NH_3 , ce sera une structure de type pyramide à base triangle, soit AX_3E_1 et dans le cas de H_2O une structure en V, correspondant à AX_2E_2 .

L'ammoniac, NH_3 est une molécule pyramidale où l'angle des liaisons $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ est égal à 107° , et dans le cas de l'eau, H_2O , l'angle des liaisons $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ est égal à 105° .



Ces deux valeurs sont inférieures à celle de l'angle des liaisons H–C–H dans la molécule de méthane. Comme la molécule de méthane, celle de l'ammoniac a 4 doublets de valence autour d'un atome central. Cependant, dans l'ammoniac, 3 seulement de ces doublets participent à des liaisons et dans le cas de l'eau, il n'y en a que 2. Il ne faut donc pas s'attendre à ce que la configuration tétraédrique soit régulière, puisque les 4 doublets ne sont pas équivalents. Le fait que les angles de liaison dans l'ammoniac et dans l'eau soient inférieurs à $109,5^\circ$ laisse supposer que les doublets prennent plus de place dans les orbitales non liantes que dans les orbitales liantes. Tout se passe comme si un doublet libre était plus volumineux et plus répulsif.

2.4. Structure bipyramide à base triangle

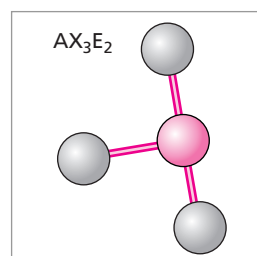
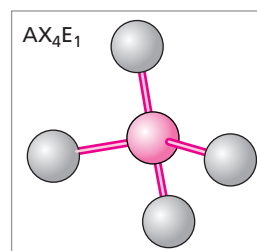
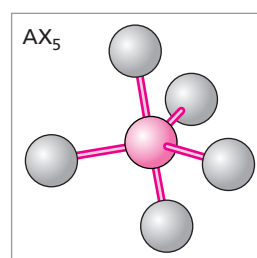
Ce type d'arrangement s'observe pour les molécules entourées par cinq doublets de valence autour d'un atome central comme pour PCl_5 , SF_4 et ClF_3 .

Dans le cas de PCl_5 , le phosphore $3s^2 3p^3$ passe à un état excité avec occupation des orbitales $3d$ pour adopter la configuration électronique finale, $3s^1 3p^3 3d^1$, lui permettant de se relier à 5 atomes de chlore. On obtient une structure bipyramide à base triangle de type AX_5 .

Les 3 atomes de chlore équatoriaux sont dans le même plan que l'atome de P. L'angle Cl–P–Cl dans ce plan est de 120° . Les 2 atomes de chlore axiaux sont au-dessus et au-dessous de ce plan équatorial sur l'axe de la bipyramide. L'angle que font un atome de chlore axial, l'atome de P et un atome de chlore équatorial est de 90° . Ainsi, les atomes de chlore équatoriaux et axiaux ne sont pas équivalents et les liaisons P–Cl axiales sont un peu plus longues (2,19 Å) que les liaisons équatoriales (2,09 Å).

Dans le cas de SF_4 , le soufre $3s^2 3p^4$ passe à un état excité avec ouverture des orbitales $3d$ pour adopter la configuration électronique finale, $3s^1 3p^4 3d^1$, lui permettant de se relier à 4 atomes de fluor. On obtient une structure tétraèdre déformé de type AX_4E_1 . Le doublet non liant se place dans le plan équatorial car c'est dans ce plan que les interactions électrostatiques sont les moindres.

Dans le cas de ClF_3 , le chlore $3s^2 3p^5$ passe à un état excité avec ouverture des orbitales $3d$ pour adopter la configuration électronique finale, $3s^1 3p^5 3d^1$, lui permettant de se relier à 3 atomes de fluor. On obtient une structure en forme de T de type AX_3E_2 .



Les 2 doublets non liants se placent dans le plan équatorial car c'est dans ce plan que les interactions électrostatiques sont les moindres.

Dans le cas d'une molécule de type AX_2E_3 , on aboutit à une structure linéaire, les 3 doublets non liants se plaçant dans les positions équatoriales.

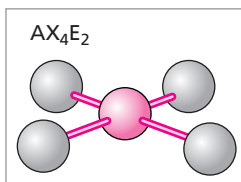
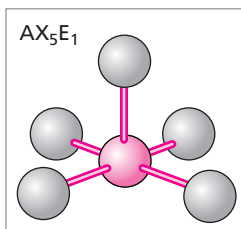
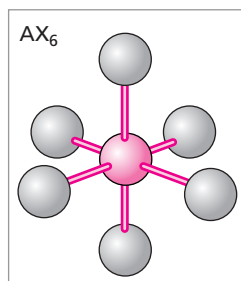
2.5. Structure bipyramide à base carrée

Ce type d'arrangement s'observe pour les molécules entourées par six doublets de valence autour d'un atome central comme pour SF_6 , IF_5 et $[ICl_4]^-$.

Dans le cas de SF_6 , le soufre $3s^2 3p^4$ passe à un état excité avec occupation des orbitales $3d$ pour adopter la configuration électronique finale, $3s^1 3p^3 3d^2$, lui permettant de se relier à 6 atomes de fluor. On obtient une structure bipyramide à base carrée ou octaèdre de type AX_6 . Tous les atomes de fluor sont équivalents et tous les angles de liaison F-S-F sont de 90° .

Dans le cas de IF_5 , l'iode $5s^2 5p^5$ passe à un état excité avec occupation des orbitales $5d$ pour adopter la configuration électronique finale, $5s^1 5p^4 5d^2$, lui permettant de se relier à 5 atomes de fluor. On obtient une structure pyramide à base carrée de type AX_5E_1 . Tous les angles de liaison étant équivalents, le doublet peut se placer aussi bien en position axiale qu'en position équatoriale.

Dans le cas de $[ICl_4]^-$, l'iode $5s^2 5p^5$ passe à un état excité avec ouverture des orbitales $5d$ pour adopter la configuration électronique finale, $5s^1 5p^4 5d^2$, lui permettant de se relier à 4 atomes de chlore. On obtient une structure plan carré de type AX_4E_2 . Tous les angles de liaison étant équivalents, les doublets peuvent se placer aussi bien en position axiale qu'en position équatoriale. Un des quatre atomes de chlore s'additionne via une liaison dative.



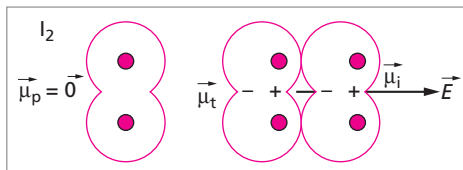
3. AUTRES TYPES D'INTERACTIONS

3.1. Les forces de London

Cette force est la plus générale. Elle s'exerce entre atomes et entre molécules polaires ou apolaires, chargées ou neutres. Considérons le cas d'une molécule neutre apolaire, le diiode I_2 (voir figure ci-après). Cette molécule n'a pas de dipôle permanent ($\mu_p = 0$).

L'interaction de London fait intervenir trois étapes :

- les mouvements électroniques dans les orbitales (fluctuations de densités électroniques) font qu'à un instant donné t_o le centre de gravité des charges négatives (électrons) ne coïncident plus avec celui des charges positives (noyaux) : il y a création d'un moment dipolaire instantané sur la molécule $\mu_t(t_o)$;
- ce moment dipolaire crée un champ électrique dans son voisinage qui polarise les molécules voisines et crée sur celles-ci un moment induit instantané μ_i ;
- les deux moments dipolaires interagissent et créent une force d'attraction appelée force de London ou force de dispersion entre la molécule centrale et ses voisines.



Les molécules étant très proches ces trois étapes sont quasi instantanées. Il y a une corrélation entre les fluctuations électroniques des molécules. Les moments instantanés $\mu_t(t)$ varient en fonction du temps mais existent à tout instant assurant la cohésion entre molécules.

Cette force étant liée aux fluctuations de densité électronique est fortement corrélée au nombre d'électrons de la molécule et par conséquent à sa masse molaire M .

3.2. Les forces de Keesom

Si les molécules possèdent un moment permanent μ_p , leurs dipôles interagissent (comme de petits aimants). Cette interaction dipôle-dipôle est plus faible qu'une interaction ion-ion. Notamment on peut comparer $\Delta H_{\text{vap. HCl}} = 18 \text{ kJ.mol}^{-1} < E_R$ du solide ionique NaCl qui vaut 78 kJ.mol^{-1} car c'est une interaction entre des charges partielles.

Néanmoins, cette interaction est suffisamment forte pour lier des molécules polaires entre elles, puisque de la chaleur est dégagée au cours de la condensation.

3.3. Liaisons de Van der Waals

Les deux types de liaisons précédentes sont appelées liaisons de Van der Waals. Elles correspondent à des interactions dipôle-dipôle. Les forces correspondantes sont de courte portée (r^{-6}). Ces liaisons sont des liaisons faibles. L'ordre de grandeur de leur énergie est égal ou inférieur à l'énergie d'excitation thermique kT . Cela signifie que la cohésion sera facilement détruite par l'énergie kT même pour de faibles températures. Ces composés auront des températures de fusion et d'ébullition basses. On note une augmentation des forces de London avec la masse molaire et des forces de Keesom avec le moment permanent.

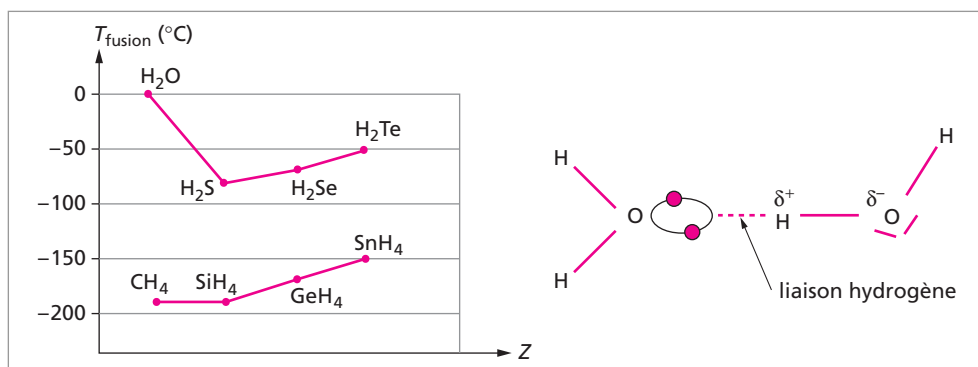
Ceci est une des raisons pour laquelle les hydrocarbures jusqu'en C_4 sont gazeux, de C_5 à C_{17} sont liquides, et les plus lourds hydrocarbures sont des solides gélatineux (cires).

Il en est de même pour la série de composés CH_4 , CCl_4 et CBr_4 .

En effet $T_{\text{cb}}(\text{CH}_4) = -162\text{ }^\circ\text{C}$, CCl_4 est lui liquide à température ambiante ($T_{\text{cb}}(\text{CCl}_4) = 77\text{ }^\circ\text{C}$) et CBr_4 est solide à température ambiante ($T_{\text{fus}}(\text{CBr}_4) = 90\text{ }^\circ\text{C}$ et $T_{\text{cb}}(\text{CBr}_4) = 190\text{ }^\circ\text{C}$).

3.4. Un cas particulier important : la liaison hydrogène

Les liaisons de Van der Waals expliquent correctement les propriétés physico-chimiques des composés moléculaires. Cependant quelques exceptions importantes existent. Par exemple, la température de fusion de la glace (H_2O) est plus élevée que celle prévue en considérant les autres hydrures des éléments de la colonne VIA. HF et NH_3 présentent également un comportement anormal. Pour expliquer ces variations de propriétés, il faut prendre en compte une force attractive supplémentaire.



Considérons le cas de H_2O . L'électronégativité élevée de l'oxygène polarise fortement la liaison OH et une charge δ^+ apparaît sur les atomes d'hydrogène. Cette charge exerce une attraction sur un des 2 doublets électroniques non liants de l'oxygène d'une molécule voisine. Il se crée une **liaison hydrogène**. Elle est de nature électrostatique et on peut considérer qu'il s'agit encore d'une interaction dipôle($\text{X}-\text{H}$)-dipôle($\text{E}-\text{X}$). Cette interaction nécessite :

- une liaison $\text{X}-\text{H}$ avec X très électronégatif. Ceci est uniquement observé pour F, O et N.
- un atome électronégatif possédant au moins un doublet non liant. Ceci est uniquement observé pour F, O et N.

Cette liaison est plus forte (10 à $40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) que les liaisons de Van der Waals et explique les anomalies observées.

Remarques : des liaisons hydrogène intramoléculaires peuvent exister. La liaison hydrogène joue un rôle très important en chimie organique (composés oxygénés, azotés et fluorés ; polymérisation) et en biochimie (cohésion des protéines, ADN).

4. ORBITALES MOLÉCULAIRES

Dans un premier temps, on étudie la réorganisation des nuages électroniques quand on rapproche deux atomes d'hydrogène l'un de l'autre. La liaison covalente qui se crée résulte de cet arrangement.

On étudie d'abord le cas simple de l'ion H_2^+ (un électron en présence de 2 noyaux) puis on passe à H_2 . La résolution directe de l'équation de Schrödinger devient impossible. Il faut utiliser une méthode approchée dite CLAO : Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques. Cela signifie simplement que, pour trouver la fonction d'onde d'une orbitale moléculaire, on combine linéairement (addition ou soustraction) la fonction d'onde d'une orbitale atomique d'un atome avec la fonction d'onde d'une orbitale atomique de l'autre atome. On a alors pour deux protons :

$$\psi = k_1\psi_1 + k_2\psi_2$$

On montre que :

$$k_1^2 = k_2^2 = 0,5$$

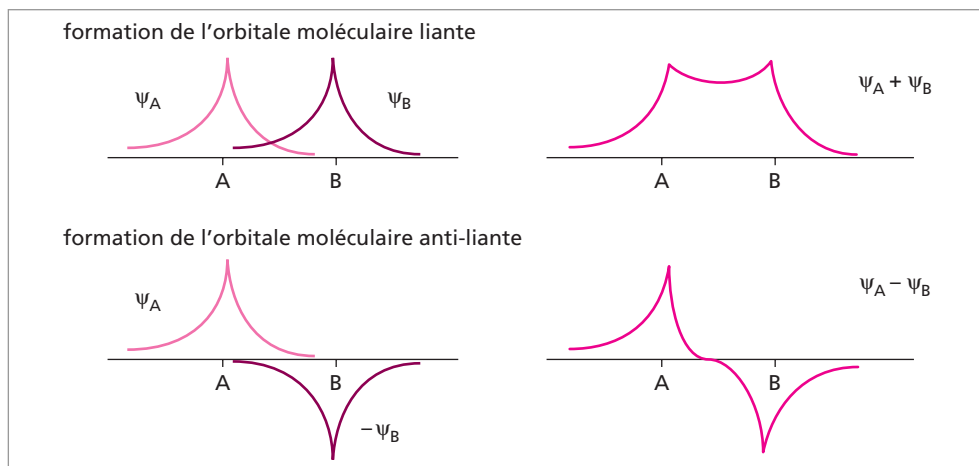
d'où :

$$k_1 = k_2 = (0,5)^{1/2}$$

On aboutit à deux orbitales moléculaires possibles :

$\psi = 0,5(\psi_1 + \psi_2)$: nommée orbitale liante

$\psi^* = 0,5(\psi_1 - \psi_2)$: nommée orbitale anti-liante



La figure ci-après montre l'énergie totale du système H_2^+ tracée en fonction de la distance entre les 2 noyaux. À de grandes distances internucléaires, l'énergie du système se ressent peu de la grandeur de la distance. Lorsque les noyaux sont proches l'un de l'autre, il se présente 2 situations. Si l'électron est dans l'orbitale liante, l'énergie totale du système est inférieure à celles des particules $\text{H}^+ + \text{H}$ isolées : il se forme une liaison. Le minimum

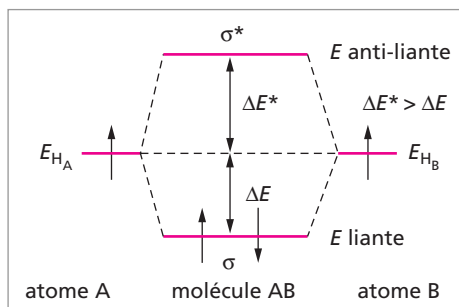
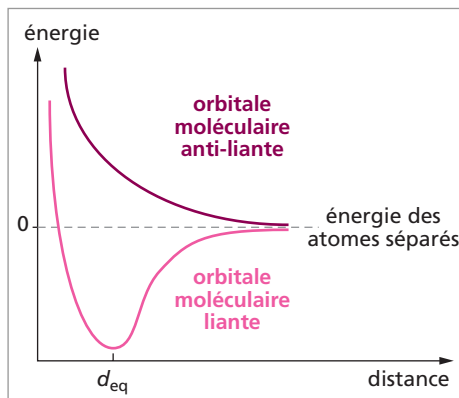
d'énergie correspond à la configuration la plus stable et d_{eq} est la longueur de la liaison d'équilibre. La profondeur du puits d'énergie est égale à l'énergie de dissociation $D(H_2^+)$. Si l'électron dans H_2^+ occupe l'orbitale anti-liante, l'énergie de H_2^+ à n'importe quelle distance internucléaire finie est plus grande que l'énergie des fragments séparés $H^+ + H$. On pourra représenter la formation d'une telle structure dans un diagramme énergétique pour la molécule de H_2 (2 électrons à placer au total).

Les 2 orbitales atomiques $1s$ se sont réarrangées en 2 orbitales moléculaires σ et σ^* communes aux 2 atomes.

L'orbitale σ a un niveau d'énergie inférieur à celui des orbitales $1s$ originelles : la molécule se forme car elle correspond à une répartition plus stable des électrons.

Les électrons se répartissent sur les niveaux les plus bas ainsi formés en suivant le principe de Pauli et la règle de Hund.

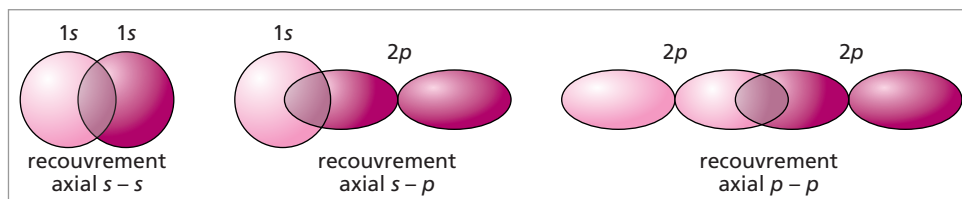
Les 2 électrons de H_2 occuperont l'orbitale ψ , orbitale liante : la molécule est stable. Si on excite la molécule en faisant passer les électrons sur ψ^* , il y a dissociation.



4.1. Orbitales moléculaires σ

Les orbitales moléculaires σ peuvent être formées à partir d'interactions d'orbitales atomiques s ou aussi entre interactions entre orbitales atomiques s et p . Ces interactions conduisent à des recouvrements. Un recouvrement d'orbitales selon un axe commun correspond à une orbitale moléculaire σ .

L'orbitale moléculaire σ a un axe de symétrie : le recouvrement, donc l'énergie du système, ne change pas quand l'un des atomes tourne par rapport à l'autre autour de cet axe. Il y a libre rotation.

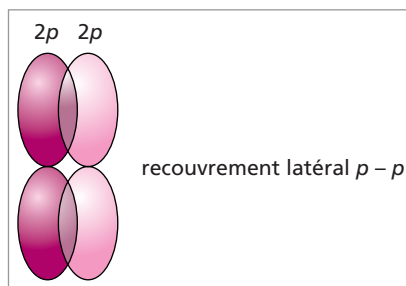


Cette propriété a des conséquences importantes en chimie organique car la liaison C – C est de type σ : les atomes de carbone peuvent tourner l'un par rapport à l'autre autour de l'axe de la liaison. La forme de certaines molécules évolue donc sans cesse.

Lorsque l'orbitale σ résulte du réarrangement de deux orbitales s , on la note σ_s , et σ_z quand elle résulte du réarrangement de 2 orbitales p .

4.2. Orbitales moléculaires π

On considère les orbitales atomiques p de valence de 2 atomes. Lorsque qu'il y a eu recouvrement des orbitales p_z de chacun d'entre eux pour donner une orbitale de type σ nommé σ_z , il est clair qu'aucune des autres orbitales p (p_x ou p_y) ne peut plus interagir selon un axe commun. Elles peuvent en revanche donner lieu à un recouvrement latéral. On peut ainsi obtenir deux orbitales moléculaires π . Elles sont notées π_x et π_y .

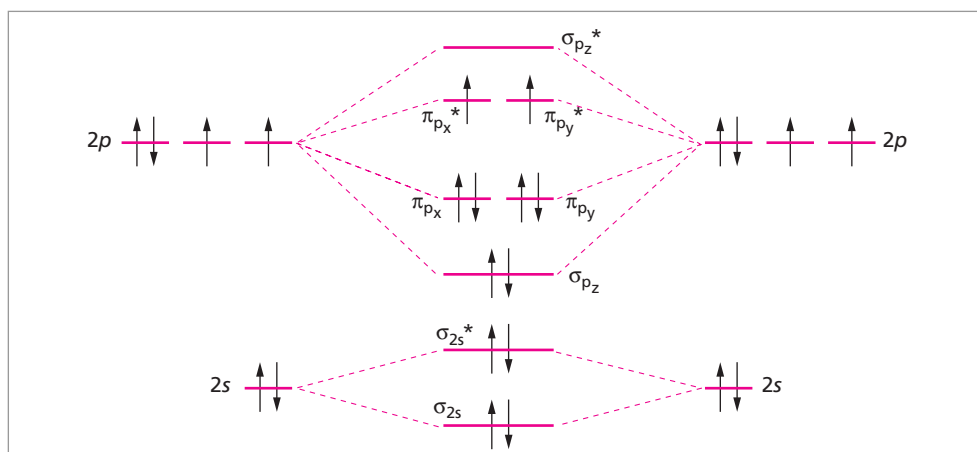


L'orbitale π est symétrique par rapport à un plan. Ce type de recouvrement est moins fort qu'un recouvrement axial σ_z . La liaison π est moins forte que la liaison σ . Elle présente une forte densité électronique au-dessus et au-dessous du plan de symétrie : forte réactivité chimique dans ces zones.

Le recouvrement n'est possible que si les axes des orbitales sont parallèles : les deux atomes ne peuvent donc plus tourner l'un par rapport à l'autre une fois la liaison établie. Ce type de liaison induit des rigidités dans les molécules.

4.3. Structure des molécules de type X_2

La figure ci-dessous valable pour O_2 montre le diagramme énergétique des orbitales moléculaires applicables aux molécules diatomiques homonucléaires O_2 , F_2 .



Les orbitales de valence de plus faible énergie sont celles de la paire liante-antiliante $\sigma\sigma^*$ créée par recouvrement des orbitales atomiques $2s$. Elles se trouvent au plus bas niveau d'énergie, surtout parce que les orbitales $2s$ sont bien plus stables que les orbitales $2p$. L'orbitale σ_{2p} a une énergie plus faible, et sa partenaire anti-liante σ_{2p}^* a une énergie plus élevée que les autres orbitales moléculaires provenant des autres orbitales $2p$. Les orbitales liantes π_{p_x} et π_{p_y} ont la même énergie, puisqu'elles sont équivalentes sauf pour leur orientation dans l'espace. Elles ont une énergie un peu inférieure, et leurs partenaires antiliantes $\pi_{p_x}^*$ et $\pi_{p_y}^*$ ont une énergie un peu supérieure à celle des orbitales atomiques $2p_x$ et $2p_y$.

La configuration de O_2 obtenue à partir de la règle de Hund est donc :

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{p_z})^2(\pi_{p_x})^2(\pi_{p_y})^2(\pi_{p_x}^*)^1(\pi_{p_y}^*)^1.$$

On peut calculer l'indice de liaison, I_L , égal à :

$$\frac{\text{Nombre d'électrons sur les orbitales liantes} - \text{Nombre d'électrons sur les orbitales anti-liantes}}{2}$$

Dans le cas de O_2 , on obtient donc un indice de liaison égale à 2.

Remarque : on note que O_2 possède 2 électrons célibataires. Or, l'expérience montre que O_2 est un matériau paramagnétique. Le paramagnétisme est une forme de réponse à un champ magnétique, qui est associée à l'existence d'électrons célibataires dans la molécule. Le modèle quantique rend donc bien compte de cette propriété alors que les théories classiques de la liaison en sont incapables.

F_2 possède 2 électrons supplémentaires. La configuration de F_2 est donc :

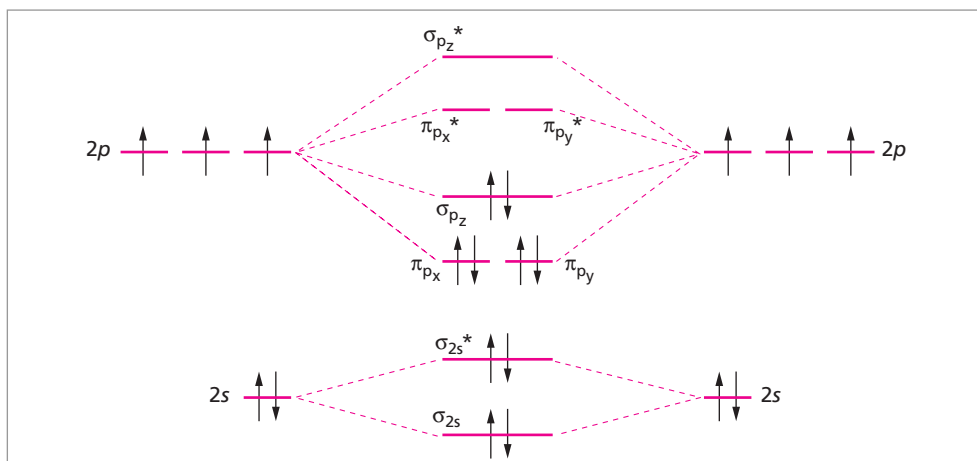
$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{p_z})^2(\pi_{p_x})^2(\pi_{p_y})^2(\pi_{p_x}^*)^2(\pi_{p_y}^*)^2$$

Les 2 orbitales $\pi_{p_x}^*$ et $\pi_{p_y}^*$ sont alors saturées. L'indice de liaison est égal à 1. F_2 n'est pas paramagnétique.

Le diagramme des molécules diatomiques de N_2 est légèrement différent. Dans ces molécules, l'orbitale σ_{p_z} a une énergie un peu plus élevée que les orbitales π_{p_x} et π_{p_y} . Cette caractéristique résulte de la répulsion entre les électrons des orbitales σ_{2s} et σ_{2s}^* et tout électron se trouvant dans l'orbitale σ_{p_z} . La configuration de N_2 est donc :

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{p_z})^2(\pi_{p_x})^2(\pi_{p_y})^2.$$

L'indice de liaison est égal à 3. Il n'y a pas paramagnétisme. La répulsion est liée à l'électronégativité moins forte des éléments tels que N par rapport à O et F. Ainsi l'orbitale moléculaire σ_{2p} dans le cas de O_2 et de F_2 aura une énergie plus faible, et donc elle passera avant les orbitales π_{p_x} et π_{p_y} .



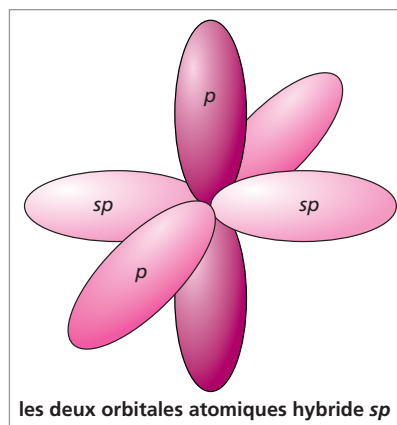
5. HYBRIDATION DES ORBITALES

Les orbitales atomiques se trouvent fréquemment perturbées par la présence du second atome et on ne peut prévoir simplement la structure de la molécule finale directement à partir des orbitales atomiques. Il est commode de raisonner en supposant qu'avant de se lier les orbitales atomiques subissent un réarrangement, qui tend généralement vers une plus grande symétrie : il se forme des orbitales dites hybrides. Les liaisons se forment alors à partir de ces nouvelles orbitales hybrides.

L'hybridation concerne très fréquemment les orbitales s et p (avec les éléments de la seconde période C, O et N). On observe 3 principaux types d'hybridation : sp^3 , sp^2 et sp . Pour des éléments mettant en jeu des éléments des périodes suivantes on rencontre aussi des hybridations qui impliquent les orbitales d (d^2sp , sp^3d , sp^3d^2 ...).

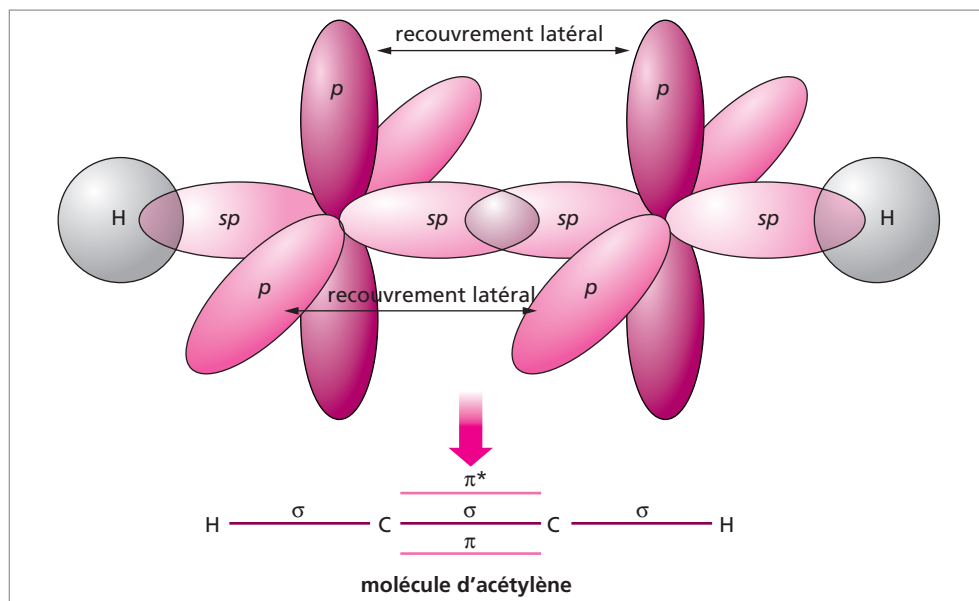
5.1. Hybridation sp

Les deux liaisons σ Hg-Cl dans HgCl_2 ont la même longueur et la même force. La configuration électronique de valence de l'atome de mercure est $6s^2$; son nombre maximal d'orbitales atomiques à demi-remplies est de deux. La manière logique est d'imaginer le désappariement des 2 électrons de Hg pour donner la configuration $6s^1 6p^1$. Les deux liaisons étant identiques dans HgCl_2 , il faut faire appel au concept d'orbitales hybrides.



Une orbitale atomique hybride est le résultat d'une combinaison mathématique, résultant de l'addition et de la soustraction des fonctions qui représentent les orbitales s et p .

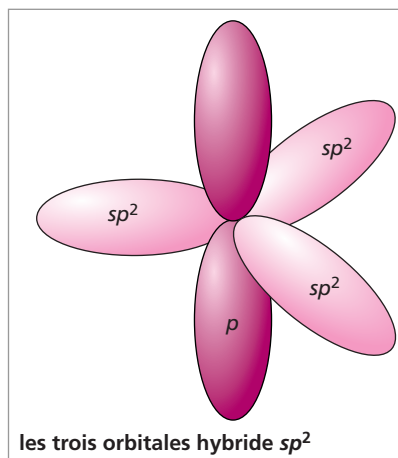
Les 2 façons de combiner une fonction s et une fonction p donnent 2 orbitales sp équivalentes, à ceci près que l'une a sa densité électronique maximale dans le sens opposé de l'autre. Puisque les 2 orbitales «pointent» effectivement dans les sens opposés, il est facile d'imaginer qu'elles peuvent former une molécule linéaire ayant 2 liaisons équivalentes. Un autre exemple est C_2H_2 , $H-C \equiv C-H$ chaque atome de carbone est hybridé sp . Les 2 orbitales sp donnent des liaisons σ avec H et C. Les 2 orbitales p résiduelles donnent lieu à un recouvrement latéral, avec formation de 2 orbitales π dans 2 plans orthogonaux.

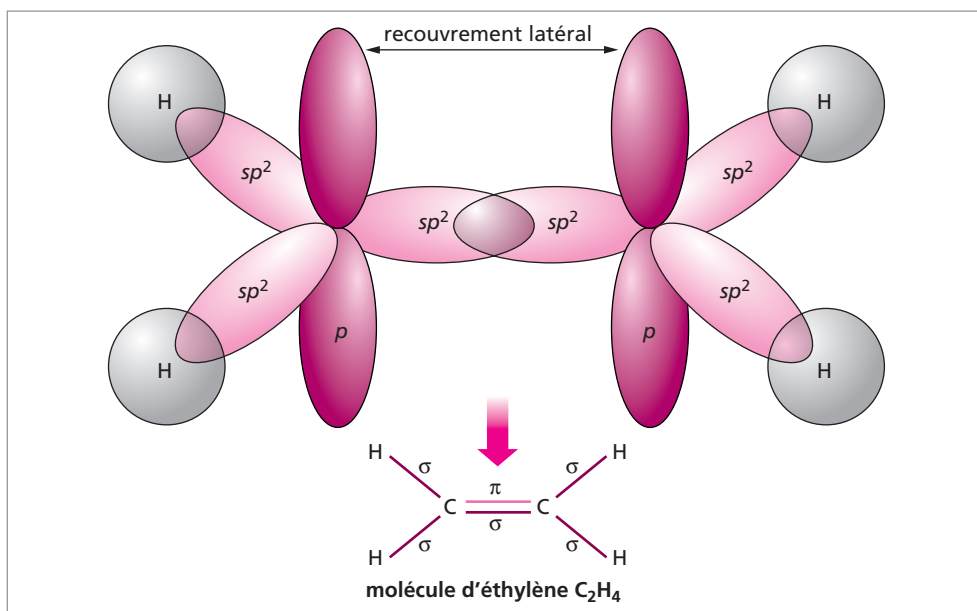


5.2. Hybridation sp^2

Dans le cas où il y a plus de 2 électrons périphériques, il y a 3 façons de combiner une orbitale s avec 2 orbitales p pour produire 3 orbitales hybrides sp^2 . Les orbitales hybrides sont équivalentes, à ceci près que leurs directions de densité électronique maximale forment entre elles des angles de 120° dans le même plan c'est le cas de l'atome de bore, qui possède 3 électrons de valence, pour des molécules du type BF_3 , BCl_3 et $B(CH_3)_3$.

Un autre exemple est celui des alcènes. Les 2 atomes de carbone sont hybridés sp^2 comme dans la molécule d'éthylène, C_2H_4 . La molécule est plane. Il ne reste pas de doublets libres. La zone de forte densité électronique située au-dessus et au-dessous du plan par l'orbitale p est une zone de forte réactivité chimique

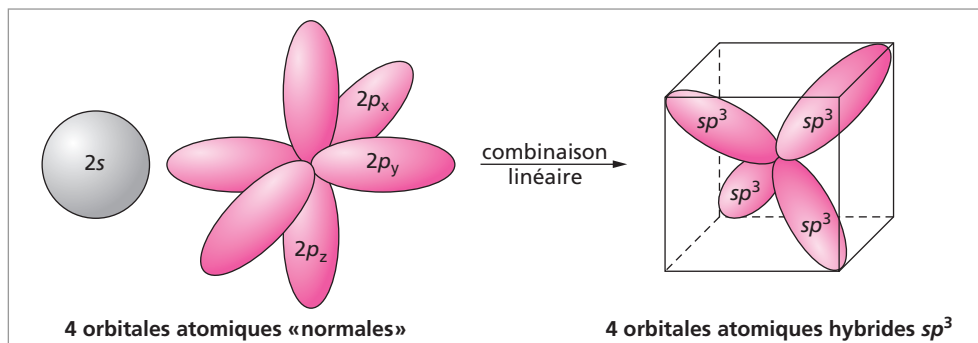


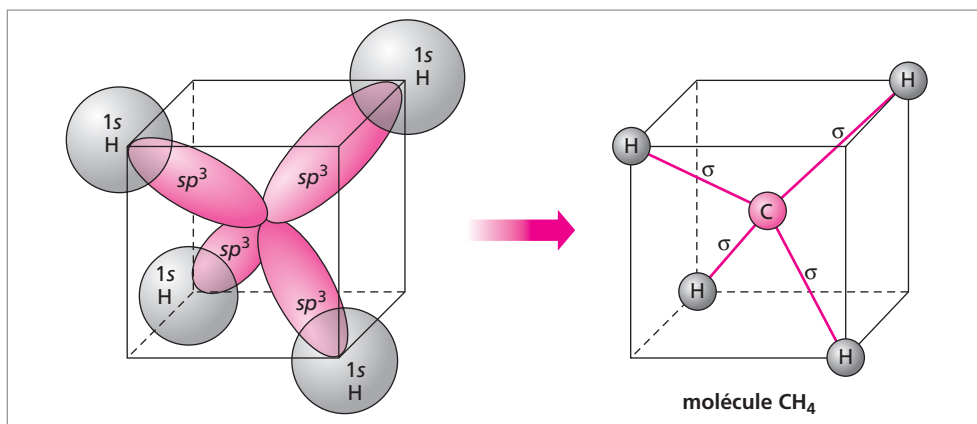


5.3. Hybridation sp^3

Les orbitales atomiques hybridées sp^3 décrivent de manière satisfaisante les liaisons dans le méthane et ses dérivés. Il y a 4 façons indépendantes de combiner 1 orbitale s et 3 orbitales p pour donner 4 orbitales hybrides sp^3 . Chaque orbitale sp^3 est dirigée vers un des sommets d'un tétraèdre régulier. Ce type d'hybridation se rencontre dans le méthane CH_4 .

En outre, les ions H_3O^+ , NH_4^+ et BH_4^- ont le même nombre d'électrons que le méthane et la même configuration tétraédrique, de sorte que l'on dit que les atomes de bore, d'oxygène et d'azote présentent une hybridation sp^3 dans ces composés.





5.4. Autres types d'hybridation

Pour décrire les liaisons dans des molécules telles que PCl_5 et SF_6 , il faut faire intervenir des orbitales d dans le processus d'hybridation. La combinaison d'une orbitale s , d'une orbitale d et de trois orbitales p dans le cas de PCl_5 , ne donne pas 5 orbitales hybrides équivalentes, mais plutôt une paire d'orbitales équivalentes dirigées en sens opposé et un autre groupe de 3 orbitales hybrides équivalentes. On aura formé des orbitales hybrides dites sp^3d .

Pour SF_6 , la combinaison de 2 orbitales d , de 3 orbitales p et de 1 orbitale s donne 6 orbitales hybrides sp^3d^2 qui sont toutes équivalentes. Ces orbitales hybrides pointent vers les sommets d'un octaèdre régulier, ce qui correspond bien à la configuration SF_6 .

ÉNONCÉS

Exercice 1 Composés oxygénés du soufre

Donner une structure de Lewis ainsi que la géométrie des espèces suivantes :

1. Dioxyde de soufre : SO_2
2. Trioxyde de soufre : SO_3
3. Ions sulfites : SO_3^{2-}
4. Ions sulfates : SO_4^{2-}

Exercice 2 L'atome d'iode

1. Décrire la configuration électronique des électrons de valence de l'élément iode dans l'état fondamental et préciser sa place dans le tableau de la classification périodique. L'iode a pour numéro atomique $Z = 53$.
2. Indiquer, à partir de la question précédente, les 2 types de liaison de l'atome d'iode et les illustrer à l'aide des exemples suivants : le diiode (I_2) et l'iodure de sodium (NaI).
3. À partir du modèle de la répulsion des paires électroniques des électrons de valence (VSEPR), prévoir la structure de l'ion triiodure I_3^- et celle de l'ion triiodonium I_3^+ (pour ces 2 structures, on admettra que l'atome central est lié à chacun de ses deux voisins par une liaison simple).

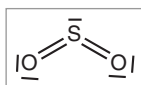
Exercice 3 Liaison entre 2 atomes de 2 périodes différentes

1. Les énergies des niveaux $1s$, $2s$ et $2p$ du F sont respectivement égales à -654 eV , $-37,9 \text{ eV}$ et $-18,4 \text{ eV}$. Comparer ces valeurs à la valeur du niveau d'énergie $1s$ de H. En déduire quelles sont les orbitales qui vont se combiner pour former la molécule HF.
 2. Tracer le diagramme énergétique des orbitales de la molécule HF.
 3. Calculer l'indice de liaison.
 4. Expliquer succinctement le caractère partiellement ionique élevé de la liaison H – F.
 5. Confirmer cette affirmation en calculant pour la molécule HF :
 - son moment dipolaire théorique μ en considérant que la liaison HF est purement ionique ;
 - la charge partielle δ portée par chaque atome sachant que le moment dipolaire expérimental est de $1,82 \text{ D}$.
 6. On considère maintenant la molécule HI. Quelle est la nature de sa liaison ? Le moment dipolaire expérimental de HI vaut $0,38 \text{ D}$. Justifier que μ est non nul et calculer l'excès de charge localisé sur l'iode sachant que la longueur de la liaison est $1,62 \text{ \AA}$. Comparer le moment dipolaire de HI à celui de HF.
- Données :** $d_{\text{H-F}} = 0,92 \text{ \AA}$; $1 \text{ D} = 0,33 \cdot 10^{-29} \text{ C.m.}$

SOLUTIONS

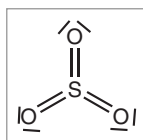
1 SO_2 : le soufre a initialement une valence de 2, car il a 2 électrons célibataires. Pour accueillir 2 éléments de valence 2 comme l'oxygène, le soufre doit augmenter son nombre d'électrons célibataires, soit passer de 2 à 4. La seule possibilité consiste à casser un des deux doublets des orbitales s et/ou p et de placer le ou les électrons célibataires au niveau des orbitales $3d$ disponibles au niveau $n = 3$. Pour SO_2 , le soufre $3s^2 3p^4$ passe à un état excité avec ouverture des orbitales $3d$ pour adopter la configuration électronique finale, $3s^1 3p^4 3d^1$ lui permettant de se relier à 2 atomes d'oxygène (Il suffit de casser un seul *doublet* ; donc on peut aussi casser le doublet existant au niveau des orbitales d . La configuration devient, $3s^2 3p^3 3d^1$. Les deux états excités sont équivalents car la seule loi que l'on doit appliquer est celle du principe de Pauli.)

On obtient la formule de Lewis suivante qui correspond à une structure triangle plan.

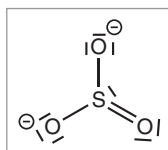


SO_3 : le soufre a initialement une valence de 2, car il a 2 électrons célibataires. Pour accueillir 3 éléments de valence 2 comme l'oxygène, le soufre doit augmenter son nombre d'électrons célibataires, soit passer de 2 à 6. La seule possibilité consiste à casser les deux doublets des orbitales s et p et de placer les électrons célibataires au niveau des orbitales $3d$ disponibles au niveau $n = 3$. Pour SO_3 , Le soufre $3s^2 3p^4$ passe à un état excité avec ouverture des orbitales $3d$ pour adopter la configuration électronique finale, $3s^1 3p^3 3d^2$ lui permettant de se relier à 3 atomes d'oxygène.

On obtient la représentation de Lewis suivante qui correspond à une structure triangle plan.

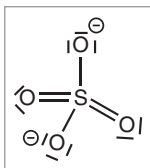


SO_3^{2-} : le soufre $3s^2 3p^4$ passe à un état excité avec ouverture des orbitales $3d$ pour adopter la configuration électronique finale, $3s^1 3p^4 3d^1$ lui permettant de se relier à 3 atomes d'oxygène. On obtient la formule de Lewis suivante qui correspond à une structure pyramide à base triangle.



SO_4^{2-} : le soufre $3s^2 3p^4$ passe à un état excité avec ouverture des orbitales $3d$ pour adopter la configuration électronique finale, $3s^1 3p^3 3d^2$ lui permettant de se relier à 4

atomes d'oxygène. On obtient la formule de Lewis suivante qui correspond à une structure tétraédrique.



2 1. La configuration électronique des électrons de valence de l'iode est $5s^2 5p^5$. Il appartient à la famille des halogènes dans la colonne VIIA.

2. On pourra avoir une liaison covalente lors de la formation du diiode. Les électrons sont situés rigoureusement au centre de la liaison, puisque les deux atomes ont la même électronégativité. On pourra avoir au contraire une liaison ionique dans le cas de NaI. Suite à la grande différence d'électronégativité entre les atomes, le sodium cédera son électron à l'iode pour former Na^+ et I^- .

3. I_3^- : cet ion se forme à partir de la molécule de diiode I_2 et de l'ion iodure I^- :



On peut noter que I^- s'additionne avec une liaison dative dirigée de I^- vers l'atome central. L'atome central a une géométrie linéaire de type AX_2E_3 .

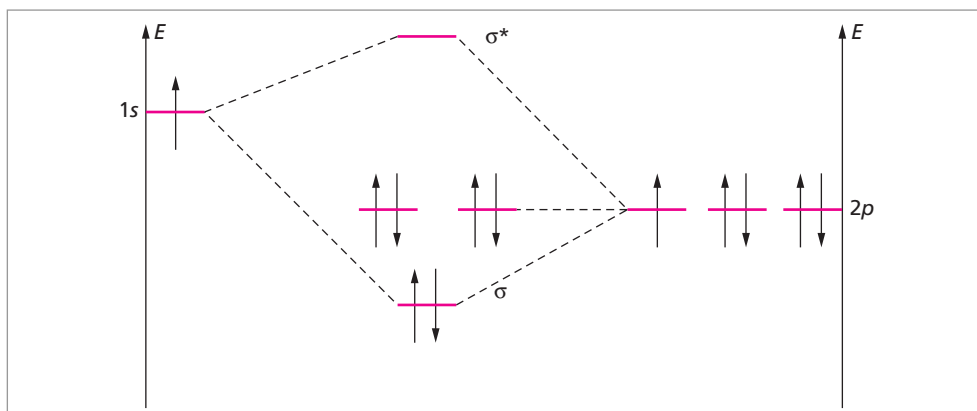
I_3^+ : cet ion se forme à partir de la molécule de diiode I_2 et de l'ion iodonium I^+ :



On peut noter que I^+ s'additionne avec une liaison dative dirigée de l'atome central vers I^+ . L'atome central a une géométrie en V de type AX_2E_2 .

3 1. Le niveau $1s$ de l'atome d'hydrogène a une valeur d'énergie égale à $-13,6$ eV. Il est du même ordre de grandeur que celui du niveau $2p$ de l'atome d'hydrogène. Les orbitales qui vont pouvoir se combiner entre H et F seront l'orbitale $1s$ de l'atome d'hydrogène et l'orbitale $2p$ de l'atome de fluor car leurs énergies sont comparables.

2. Diagramme énergétique de la molécule de HF. Seul 1 des 3 orbitales $2p$ du fluor se combine avec l'orbitale $1s$ de l'hydrogène, car en plus de critères de symétrie, ce sont les orbitales atomiques d'énergie voisine (< 15 eV) qui se combinent.



3. L'indice de liaison vaut :

$$I_L = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

4. Le caractère ionique de la liaison HF s'explique par la grande différence d'électronégativité entre H ($X = 2,2$) et F ($X = 4,0$).

$$5. \mu_{\text{théorique}} = e \cdot \ell = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \times 0,92 \cdot 10^{-10}}{0,33 \cdot 10^{-29}} = 4,46 \text{ D}$$

$$\delta = \frac{\mu_{\text{mesuré}}}{\mu_{\text{théorique}}} = \frac{1,82}{4,46} = 0,41$$

6. En ce qui concerne HI, on peut penser à une liaison ionocovalente, mélange entre une liaison ionique et une liaison covalente. μ est non nul car il y a une différence d'électronégativité entre H et I. On peut calculer la charge partielle δ :

$$\delta = \frac{\mu}{e \times \ell} = \frac{0,38 \times 0,33 \cdot 10^{-29}}{1,6 \cdot 10^{-19} \times 1,62 \cdot 10^{-10}} = 0,048.$$

La charge partielle est très faible en raison de la faible différence d'électronégativité entre H et I.

Le moment dipolaire de HF est plus élevé que celui de HI. Cela est logique car dans HF, la différence d'électronégativité est plus forte que dans HI.

Structures cristallines

À l'issue du chapitre, il faut savoir identifier une maille et le nombre Z de motifs par maille, connaître la différence entre empilement compact et non-compact et identifier les différentes structures de type cubique P, I et F et les différentes structures ioniques.

1. Définition	58
1.1. Maille élémentaire	58
1.2. Nombre de motifs	59
1.3. Coordinence	59
1.4. Compacité	59
2. Structure métallique	59
2.1. Empilements non compacts	59
2.2. Empilements compacts	61
3. Les sites cristallographiques	63
3.1. Site cubique	63
3.2. Site octaédrique	63
3.3. Site tétraédrique	64
4. Les structures covalentes	64
5. Structures ioniques	65
5.1. Structure des corps simples de type AB	65
5.2. Structure des corps simples de type AB ₂	68

1. DÉFINITION

1.1. Maille élémentaire

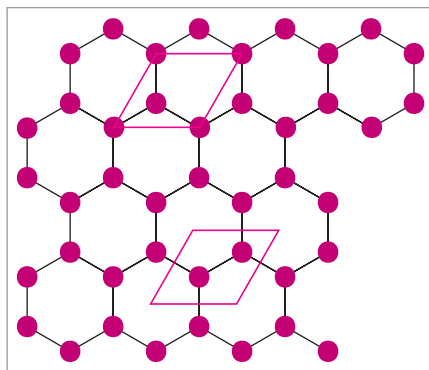
D'un point de vue bidimensionnel d'abord, le modèle de Bravais fait apparaître deux notions nouvelles :

- le **motif** constitué par le plus petit schéma discernable : c'est par exemple, un atome de cuivre dans un barreau de ce métal, mais cela peut être aussi CaCO_3 au sein d'un cristal moléculaire de carbonate de calcium ;
- le **réseau-plan**, lieu d'existence de l'ensemble des motifs.

Ces deux éléments suffisent pour reconstituer le réseau bidimensionnel. La **périodicité de répétition** du motif se définit au moyen de 2 vecteurs \vec{a} et \vec{b} et de l'angle γ qu'ils forment. Il suffira par la suite, pour décrire l'espace, de prendre un troisième vecteur \vec{c} non coplanaire aux deux autres.

Une **maille élémentaire** correspond à la portion **minimale** de plan telle que, **par translation**, dans les 2 directions de l'espace définies par les vecteurs \vec{a} et \vec{b} , elle **définit** le réseau. Le choix de ces 2 vecteurs étant quelconque, le même réseau-plan peut être décrit par une infinité de mailles élémentaires possibles, définies arbitrairement.

Ainsi, le motif peut être successivement localisé aux sommets des mailles ou par exemple au centre de celles-ci (figure ci-contre).



L'origine, définie arbitrairement pour la maille, constitue un **nœud** du réseau. Dans l'espace, les divers nœuds se déduisent du premier par une translation du type :

$$\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$

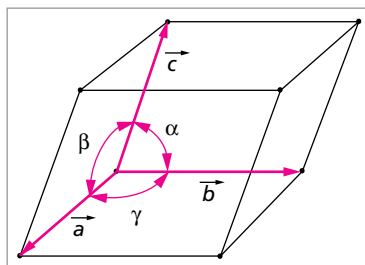
où m , n et p sont des **entiers**.

L'usage tend à placer **un point** caractéristique **du motif** à l'emplacement de chacun des **nœuds** du réseau, de sorte que l'assimilation entre ces 2 notions (motif, nœud) est devenue telle que, dans la pratique courante, il est fréquent qu'elles soient employées indifféremment l'une pour l'autre.

Le parallélépipède le plus simple à construire dans l'espace avec ces 3 vecteurs et les angles qu'ils déterminent, $\alpha = \widehat{(\vec{b}, \vec{c})}$, $\beta = \widehat{(\vec{c}, \vec{a})}$ et $\gamma = \widehat{(\vec{a}, \vec{b})}$,

constitue la **maille élémentaire**. Son volume est évidemment donné par la relation classique :

$$V = |\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})|$$



1.2. Nombre de motifs

Il est important de déterminer le **nombre de motifs Z par maille**. L'examen des diverses mailles laisse apparaître le fait que certains éléments du motif appartiennent uniquement à la maille, alors que d'autres se partagent **entre n mailles**. Dans ce cas, ils ne comptent statistiquement que pour **$1/n$ pour la maille considérée**. Ainsi :

- un **élément extérieur** à la maille ne lui appartient pas. Il compte pour 0 ;
- un **élément au sommet** appartient à 8 mailles. Il compte pour $1/8$;
- un **élément sur une arête** appartient à 4 mailles. Il compte pour $1/4$;
- un **élément sur une face** appartient à 2 mailles. Il compte pour $1/2$;
- un **motif intérieur** à la maille n'appartient qu'à elle. Il compte pour 1.

En considérant comme volume le volume V de la maille élémentaire, il faut évaluer la masse des atomes de la maille. Celle-ci est égale au nombre de motifs Z que multiplie la masse atomique du motif qui s'exprime par l'expression M/N , avec M , masse molaire du motif et N , nombre d'Avogadro. D'où :

$$\rho = \frac{MZ}{NV}$$

1.3. Coordinnence

La **coordinnence** d'un atome ou d'un ion au sein d'une maille correspond au nombre de plus proches voisins.

1.4. Compacité

La compacité C d'une structure représente le rapport entre le volume occupé par les atomes ou les ions (considérés comme des sphères) et le volume de la maille.

2. STRUCTURE MÉTALLIQUE

Dans ce type de structure, les liaisons atomiques sont métalliques (voir p. 39). On distingue suivant le mode d'empilement des atomes métalliques, qui seront considérés dans tous les cas comme des sphères tangentes, les empilements non compacts et les empilements compacts.

2.1. Empilements non compacts

• Structure cubique simple

Dans la structure cubique simple ou de mode P, l'empilement n'est pas compact. En effet si les sphères d'une même face sont jointives, elles ne disposent que de 4 voisins au lieu de 6 dans un empilement compact. Ces sphères sont tangentes d'une couche à l'autre avec une séquence d'empilement...AAAAA.

La représentation générale de cette structure apparaît sur la figure ci-contre. Les atomes étant tangents le long d'une arête, le paramètre a s'exprime par :

$$a = 2R$$

où R est le rayon atomique du métal.

Dans cette structure, chaque atome situé au sommet de la maille, possède 6 proches voisins. Les atomes du cristal ont donc une coordinence 6.

Le nombre d'atomes par maille, Z , dans cette structure est :

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

car chaque atome au sommet de la maille entre dans la formation de 8 mailles au total.

La compacité de cette maille se détermine de la manière suivante :

$$C = \frac{Z \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{1 \frac{4}{3} \pi R^3}{(2R)^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi R^3}{8R^3} = \frac{\pi}{6} = 0,51$$

Dans une structure cubique, le volume de la maille est égal à a^3 .

• Structure cubique centrée

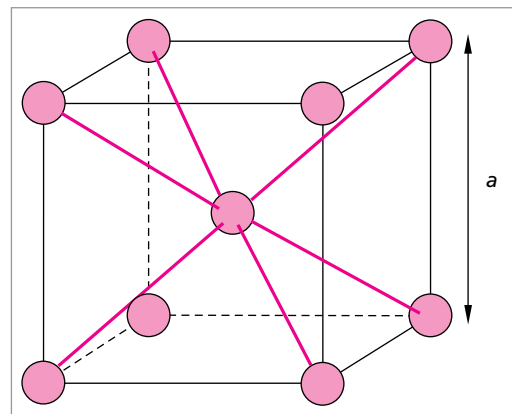
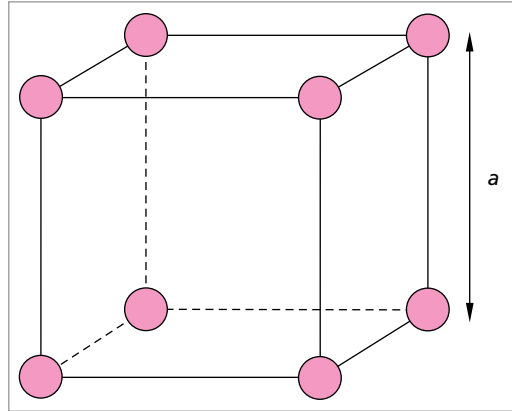
Dans la structure cubique centrée, ou de mode I, l'empilement n'est pas compact puisque les sphères ne sont plus jointives dans une couche (le plus proche voisin d'un atome au sommet du cube est l'atome central). Ces sphères sont tangentes d'une couche à l'autre avec une séquence d'empilement...ABABAB.

La représentation générale de cette structure apparaît sur la figure ci-contre. Les atomes de ce réseau sont donc tangents entre eux le long de la diagonale du cube. Le paramètre a est donc relié au rayon atomique R par :

$$4R = a\sqrt{3}$$

Dans cette structure, l'atome situé au centre a 8 proches voisins occupant les sommets. Les atomes du cristal ont donc une coordinence 8.

Le nombre d'atomes par maille, Z , dans cette structure est égal à $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, car chaque atome au sommet de la maille entre dans la formation de 8 mailles au total, tandis que celui au centre entre dans la formation d'une seule maille.



La compacité de cette maille se détermine de la manière suivante :

$$C = \frac{Z \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{2 \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3} = 0,68$$

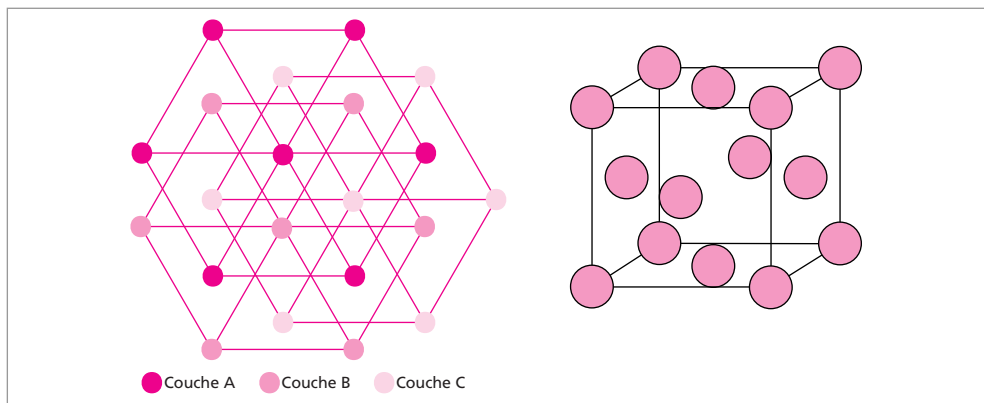
2.2. Empilements compacts

Dans une couche (couche A) d'un empilement compact, une sphère quelconque est tangente à 6 sphères identiques, qui constituent autour d'elle un hexagone régulier de côté $a = 2R$. Afin de minimiser le volume occupé dans l'espace, les sphères de la seconde couche, la couche B, viennent alors se mettre au contact avec 3 sphères de la couche A formant un tétraèdre régulier. 3 sphères pourront se placer au sein de cette couche.

Les atomes de la 3^e couche pourront s'empiler de 2 manières différentes :

- Soit ils se placent en aplomb des positions encore libres de la couche A, constituant une nouvelle entité, la couche C. Le quatrième plan se trouve à nouveau être la couche A, et ainsi de suite. La séquence d'empilement s'écrit alors ABCABC. La répétition des atomes dans l'espace mène à une structure cubique de mode F. Ce type porte le nom de cubique à faces centrées.
- Soit ils se placent en aplomb des atomes de la première couche, formant une seconde couche A. Le quatrième plan est constitué à nouveau par une couche B, et ainsi de suite. Cela engendre une succession continue de couches, selon la séquence ABABA.... La répétition des atomes dans l'espace entraîne, pour la maille, une symétrie hexagonale encore inédite, appelée hexagonale compacte.

• Structure cubique faces centrées (cfc)



La représentation générale de cette structure apparaît sur la figure ci-dessus. Dans les différentes couches de type A, B ou C, les atomes sont tangents entre eux ; ils s'avèrent

ainsi tangents le long de la diagonale de chaque face du cube. On a donc :

$$a\sqrt{2} = 4R$$

Un atome quelconque possède 6 voisins dans la couche A, 3 voisins dans la couche B et 3 voisins dans la couche C du dessous. La coordinence est donc égale à 12.

Le nombre d'atomes par maille, Z , dans cette structure est égal à :

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

car chaque atome au sommet de la maille entre dans la formation de 8 mailles au total, tandis que ceux au centre des faces entrent dans la formation de deux mailles.

La compacité de cette maille se détermine de la manière suivante :

$$C = \frac{Z \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{4 \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3} = 0,74$$

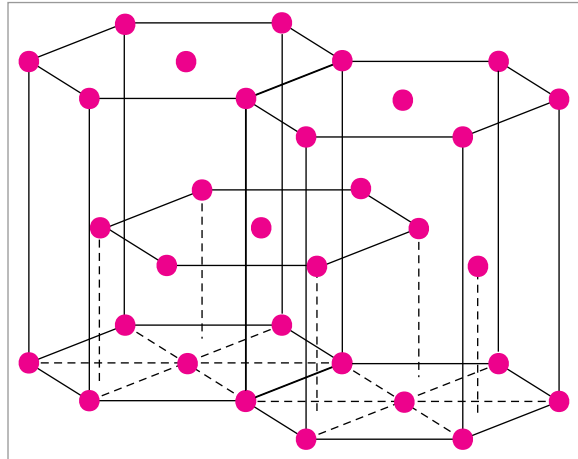
• Structure hexagonale compacte (hc)

La représentation générale de cette structure apparaît sur la figure ci-contre. $\frac{1}{3}$ de la structure hexagonale compacte forme la maille élémentaire (figure ci-dessous). Le nombre d'atomes par maille, Z , dans cette structure est égal à :

$$A : 6 \times \frac{1}{6} + 1 \times \frac{1}{2} = 1,5$$

$$\Rightarrow 2A = 3$$

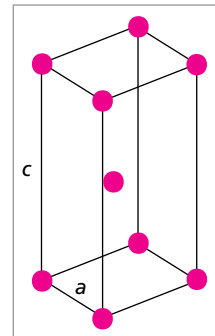
$$B : 3 \times 1 = 3$$



Chaque atome au sommet de la maille (atomes A) entre dans la formation de 6 mailles au total, car étant au centre d'un hexagone tandis que ceux au centre de la maille (atome B) à la position $(2/3; 1/3; 1/2)$ entrent dans la formation d'une seule maille.

La compacité de cette maille se détermine de la manière suivante :

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^2 c \times \sin(120)} = 0,74 \quad \text{avec} \quad \frac{c}{a} = 1,633$$



3. LES SITES CRISTALLOGRAPHIQUES

Une structure cristalline peut être représentée comme un assemblage régulier d'atomes considérés comme des sphères. Un site cristalllographique est une cavité existant entre les atomes. Ces atomes sont jointifs et situés aux sommets d'un polyèdre (du grec *polus*, nombreux) régulier, c'est-à-dire dont **toutes les faces sont des polygones réguliers identiques**. La taille du site est donnée par le rayon maximal que peut avoir une sphère insérée dans le site.

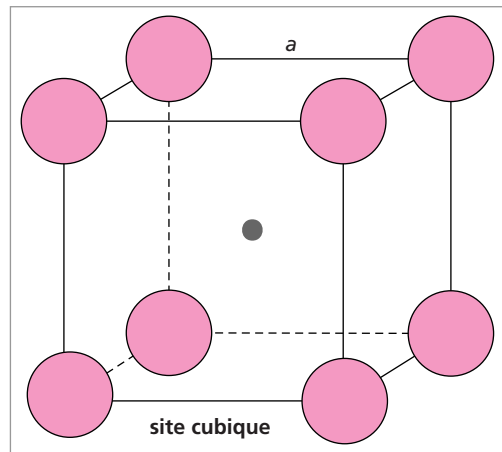
3.1. Site cubique

Les atomes constituant le réseau laissent au centre du cube un important espace inoccupé qui constitue un **site cubique simple S**, unique pour la maille (figure ci-contre). Le rayon maximum r_c de la sphère susceptible d'être introduite dans le site cubique, sans que le réseau soit déformé, est tel que :

$$2(R + r_c) = a\sqrt{3} = 2R\sqrt{3}$$

$$r_c = R(\sqrt{3} - 1)$$

$$\frac{r_c}{R} = 0,732$$



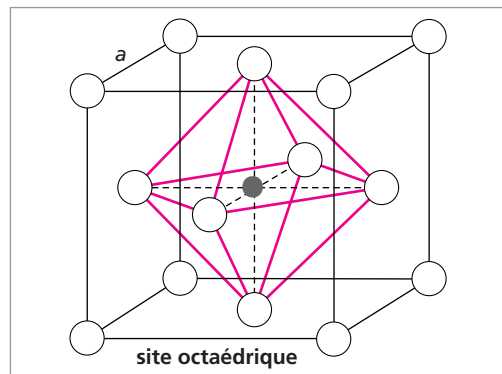
3.2. Site octaédrique

C'est un polyèdre constitué de **8 faces triangulaires** (d'où le préfixe octa-), 6 sommets et 12 arêtes. Le rayon maximum r_o de la sphère susceptible d'être introduite dans le site octaédrique, sans que soit déformé le réseau, est tel que :

$$(2R + r_o) = a\sqrt{2} \quad \text{et on a} \quad a = 2R$$

$$2r_o = 2R(\sqrt{2} - 1)$$

$$r_o = 0,414R$$

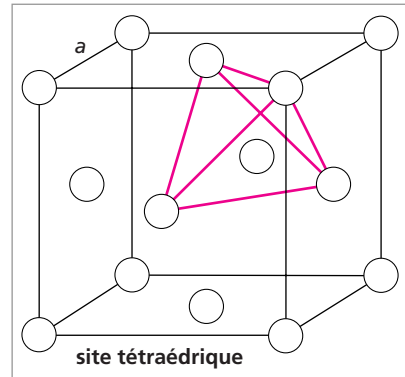


3.3. Site tétraédrique

C'est un polyèdre constitué de **4 faces triangulaires** (d'où le préfixe tétra-), 4 sommets et 6 arêtes. Le rayon maximum r_t de la sphère susceptible d'être introduite dans le site octaédrique, sans que soit déformé le réseau, est tel que :

$$a\sqrt{2} = 2R \quad \text{et on a} \quad \frac{a\sqrt{3}}{2} = R + r_t$$

$$r_t = 0,225R$$



4. LES STRUCTURES COVALENTES

Dans ce type de structure, les liaisons entre atomes sont covalentes (voir p. 38).

• La structure diamant

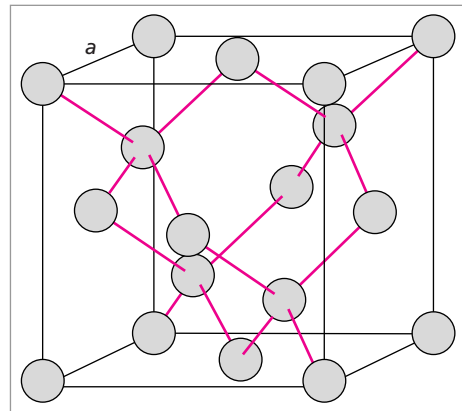
Le diamant, matériau stable à très haute pression ($P > 10^4$ bars, à température ambiante) constitue la variété cubique du carbone. Sa structure est aussi celle de Si et de Ge. Cette structure se décrit comme l'assemblage d'un réseau cfc d'atomes de carbone auquel s'ajoute l'occupation, par d'autres atomes de carbone de la moitié des sites tétraédriques disponibles. Cette occupation s'effectue de manière ordonnée, puisqu'une position sur deux est remplie et cela dans toutes les directions de l'espace. Dans cette structure, les atomes de carbone sont tangents le long d'une diagonale du cube. On a alors :

$$2R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

ce qui conduit à une compacité :

$$C = 0,34.$$

La coordinence du carbone est égale à 4, avec le plus proche voisin situé à la distance $\frac{a\sqrt{3}}{4}$. Dans cette structure, totalement covalente, les angles C—C—C sont de $109,47^\circ$, valeur qui caractérise une hybridation sp^3 du carbone. Les liaisons C—C s'avèrent très



fortes (le diamant fond à plus de 4000 °C si la pression est inférieure à 10⁴ bars) et piègent totalement les électrons du réseau. Il en résulte que ce corps est un matériau très dur (c'est le meilleur abrasif connu, sa dureté de 10 dans l'échelle de Mohs constituant d'ailleurs la valeur maximale de l'échelle de dureté des composés) et fortement isolant.

Le silicium, le germanium et l'étain gris ont la même structure que le diamant, car ils se situent dans le même groupe (IVA) que le carbone. Il existe aussi des composés à base de bore, BN (nitrure de bore) ou BP (phosphure de bore) ainsi que des composés tels que AlP, GaP, InP, GaAs, InAs qui présentent aussi la même structure.

5. STRUCTURES IONIQUES

Dans ce type de structure, les liaisons entre atomes sont ioniques (voir p. 37).

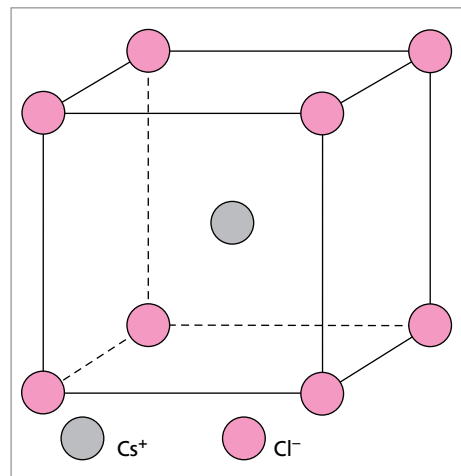
5.1. Structure des corps simples de type AB

La structure cristalline adoptée par les corps composés de type AB est fonction du rapport des rayons ioniques des éléments A et B. En réalité, ce sont les anions qui déterminent le type d'empilement ; les cations occupent les sites restants. Ainsi comme $r_{\text{cation}} < r_{\text{anion}}$, on peut définir dans quel type de sites se placeront les cations en fonction du rapport entre le rayon de l'anion et celui du cation.

$0,732 < r_c/r_a < 1$	Site cubique (CsCl)
$0,414 < r_c/r_a < 0,732$	Site octaédrique (NaCl)
$0,225 < r_c/r_a < 0,414$	Site tétraédrique (ZnS)

• Structure de type CsCl

La structure CsCl peut être décrite comme un empilement cubique P non jointif d'ions Cl⁻ dont **la totalité des sites cubiques sont occupés** par des ions Cs⁺ avec un paramètre $a = 4,12 \text{ \AA}$. Le rapport $\frac{r_{\text{Cs}^+}}{r_{\text{Cl}^-}}$ égal à $\frac{167}{184} = 0,907$ est bien compatible avec l'occupation des sites cubiques. Dans cette structure, le nombre d'ions Cl⁻ par maille est égal à $8 \times \frac{1}{8} = 1$ (les ions Cl⁻ sont aux sommets du cube) et le nombre d'ions Cs⁺ par maille est égal à $1 \times 1 = 1$. Donc le nombre d'unités structurales CsCl par maille est égal à 1.



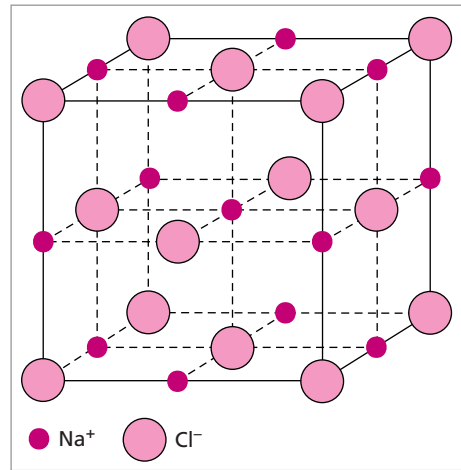
La coordinence est de 8 pour les 2 ions, et la plus proche distance entre un anion et un cation est égale à $\frac{a\sqrt{3}}{2}$. Le réseau des ions Cs^+ constitue d'ailleurs un réseau cubique simple analogue à celui des ions Cl^- , mais décalé de celui-ci par une translation de type $(1/2, 1/2, 1/2)$. On peut calculer de la même manière la compacité d'une telle structure selon la relation :

$$C = \frac{\frac{4}{3} \times \pi \times (r_{\text{Cs}^+})^3 + \frac{4}{3} \times \pi \times (r_{\text{Cl}^-})^3}{a^3} = 0,63.$$

• Structure de type NaCl

La structure NaCl peut être décrite comme un empilement cubique F non jointif d'ions Cl^- dans lequel **la totalité des sites octaédriques sont occupés** par des ions Na^+ avec un paramètre $a = 5,64 \text{ \AA}$. Le rapport $\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}}$

est égal à $\frac{102}{184} = 0,554$, compatible avec l'occupation des sites octaédriques. Dans cette structure, le nombre d'ions Cl^- par maille est égal à $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ (les ions Cl^- sont aux sommets du cube et aux centres des faces) et le nombre d'ions Na^+ par maille est égal à $1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ (les ions Na^+



sont au centre du cube et au milieu des arêtes). Ainsi le nombre d'unités structurales NaCl par maille est égal à 4. La coordinence est de 6 pour les 2 ions, et la plus proche distance est égale à $\frac{a}{2}$. Le réseau des ions Na^+ constitue un réseau cubique faces centrées analogue à celui des ions Cl^- , mais décalé de celui-ci par une translation de type $(1/2, 1/2, 1/2)$. On peut calculer de la même manière la compacité d'une telle structure selon la relation :

$$C = 4 \times \left[\frac{\frac{4}{3} \times \pi \times (r_{\text{Na}^+})^3 + \frac{4}{3} \times \pi \times (r_{\text{Cl}^-})^3}{a^3} \right] = 0,68.$$

• Structure de type Blende (ZnS)

La structure de la blende, ou sphalérite, peut être décrite comme un empilement cubique F non jointif d'ions S^{2-} dans lequel **1 site tétraédrique sur deux est occupé** par un ion Zn^{2+} . Pour ZnS, le paramètre vaut $a = 5,41 \text{ \AA}$. Le rapport $\frac{r_{\text{Zn}^{2+}}}{r_{\text{S}^{2-}}}$ est égal à $\frac{74}{184} = 0,402$,

qui est compatible avec l'occupation des sites tétraédriques. La structure ne diffère donc de la structure diamant que par l'occupation du site tétraédrique : atome identique à ceux du réseau dans le diamant, ion différent dans le cas de la blende.

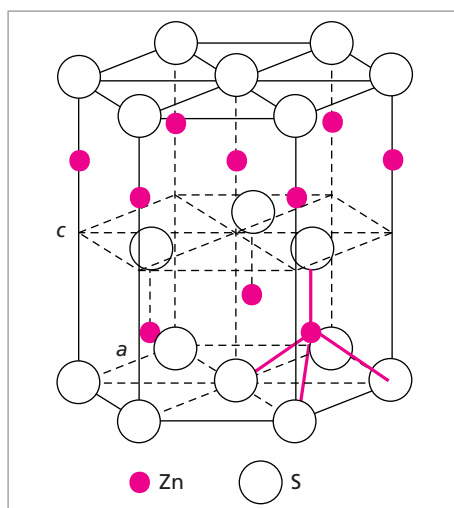
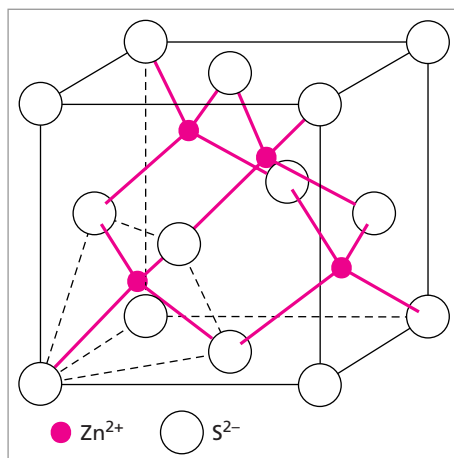
Dans cette structure, le nombre d'ions S^{2-} par maille est égal à $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ (les ions S^{2-} occupent les sommets du cube et les centres des faces) et le nombre d'ions Zn^{2+} par maille est égal à $4 \times 1 = 4$ (les ions Zn^{2+} occupent les sites tétraédriques). Donc le nombre d'unités structurales ZnS par maille est égal à 4. La coordination est de 4 pour les 2 ions, et la plus proche distance est égale à $\frac{a\sqrt{3}}{4}$. Le réseau des atomes de zinc constitue d'ailleurs un réseau cubique faces centrées, analogue à celui des atomes de soufre, mais décalé de celui-ci par une translation de type $(1/4, 1/4, 1/4)$. On peut calculer de la même manière la compacité d'une telle structure selon la relation :

$$C = 4 \times \left[\frac{\frac{4}{3} \times \pi \times (r_{Zn^{2+}})^3 + \frac{4}{3} \times \pi \times (r_{S^{2-}})^3}{a^3} \right] = 0,702.$$

La structure blende est souvent celle de composés AB dont les éléments A et B situés dans la partie centrale de la classification périodique, s'avèrent moyennement électronégatifs. Elle caractérise de nombreux composés IV-V (tels que SiC , $SnSi$), III-IV (comme GaP , $InSb$), II-VI (dont ZnS , $ZnSe$) et même I-VII (comme les halogénures cuivreux CuX).

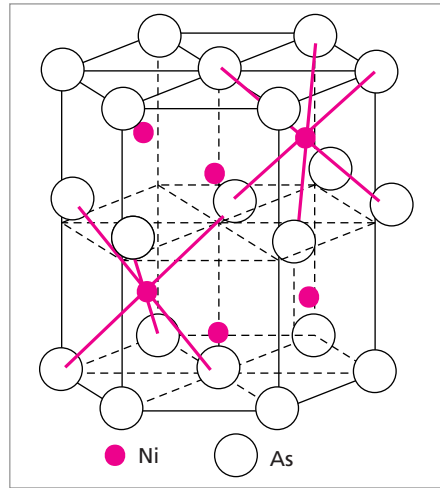
• Structure de type wurtzite (ZnS)

La structure de la wurtzite peut être décrite comme un empilement hexagonal compact non jointif d'ions S^{2-} dans lequel **1 site tétraédrique sur 2** est occupé par un ion Zn^{2+} . Pour ZnS , les paramètres du réseau sont $a = 5,41 \text{ \AA}$ et $c = 6,234 \text{ \AA}$. La coordination est de 4 pour les 2 ions. La compacité est identique à la structure de type blende soit 0,702.



• Structure de type NiAs

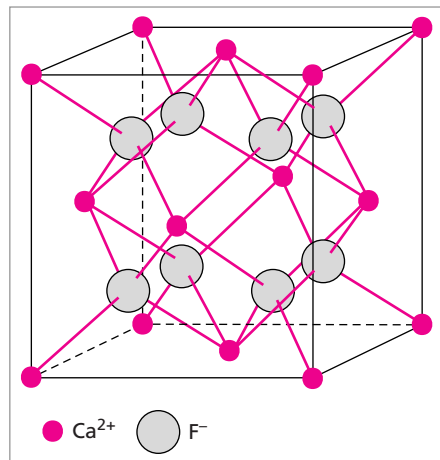
La structure de type nickeline est la structure de l'arséniure de nickel. Elle peut être décrite comme un empilement hexagonal compact non jointif d'atomes de As dont **tous les sites octaédriques sont occupés** par des atomes de Ni.



5.2. Structure des corps simples de type AB₂

• Structure de type CaF₂ (Fluorine)

Il s'agit d'une structure qui peut être décrite de la manière suivante : les cations Ca²⁺ forment une structure cubique faces centrées. Les ions F⁻ occupent tous les sites tétraédriques. Dans cette structure, le nombre d'ions F⁻ par maille est égal à $8 \times \frac{1}{8} = 1$ (il y a au total 8 sites tétraédriques) et le nombre d'ions Ca²⁺ par maille est égal à $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ (les ions Ca²⁺ occupent les sommets du cube et les centres des faces). Donc le nombre d'unités structurales CaF₂ par maille est égal à 4. La coordination est de 8 pour les ions Ca²⁺ et de 4 pour l'ion F⁻. La plus courte distance entre un ion Ca²⁺ et un ion F⁻ est égale à $\frac{a\sqrt{3}}{4}$.



ÉNONCÉS

Exercice 1 Structure métallique

Le chrome ($M = 52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) cristallise dans le système cubique I, avec $a = 2,8879 \text{ Å}$,

1. Représenter une maille.
2. Donner le nombre d'atome par maille.
3. Calculer la compacité de la structure et en déduire la densité du chrome.

Exercice 2 Oxydes ferreux non stœchiométriques

Le monoxyde de fer a la même structure que NaCl, mais c'est un composé non-stœchiométrique. On peut envisager deux formules pour tenir compte du défaut de Fe^{2+} par rapport à O^{2-} : $\text{Fe}_{[1-x]}\text{O}$ (structure cubique faces centrées d'ions O^{2-} , tous les sites octaédriques n'étant pas occupés) ou $\text{FeO}_{[1+y]}$ (structure cubique faces centrées d'ions Fe^{2+} avec un excédent d'oxygène).

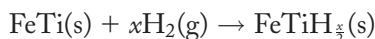
Pour choisir entre ces deux modèles, on étudie un oxyde de fer titrant, en masse, 76,57 % de fer. Sa densité vaut $d = 5,7$ et le paramètre de maille $a = 4,31 \text{ Å}$.

Données : $M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Calculer les densités des oxydes d_x et d_y correspondant aux deux formules proposées. Montrer que la formule correcte est $\text{Fe}_{[1-x]}\text{O}$ et en déduire la valeur de x pour l'échantillon étudié.
2. Préciser comment est assurée la neutralité électrique de la maille cristalline contenant moins d'ions Fe^{2+} que d'ions O^{2-} .
3. On dissout 0,5 g de ce cristal dans 50 mL d'une solution aqueuse molaire d'un mono-acide fort. Quelle réaction a lieu ? Est-ce une réaction d'oxydo-réduction ?
4. Quel volume d'une solution de permanganate à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ devrait-on verser dans cette solution pour atteindre le point de titrage ?

Exercice 3 Stockage du dihydrogène

On peut stocker le dihydrogène H_2 sous différentes formes : état gazeux sous pression, état liquide à basse température, état solide sous forme d'hydrure ionique. On considère ici cette dernière méthode en insérant de l'hydrogène dans le composé intermétallique FeTi :



L'alliage FeTi a une maille cubique ($a = 2,98 \text{ Å}$). Celle-ci comporte un atome de titane à chaque sommet du cube et un atome de fer au centre du cube.

1. Représenter cette maille. Citer un composé ionique ayant le même type de structure. Dans les composés intermétalliques FeTi, seuls les sites octaédriques formés par 2 atomes de fer et 4 atomes de titane peuvent être occupés par des atomes d'hydrogène (un atome par site).
 2. Représenter à partir d'une maille cubique les positions des sites octaédriques susceptibles d'accueillir des atomes d'hydrogène.
 3. En déduire la formule stœchiométrique de l'hydrure contenant le maximum théorique d'hydrogène.
 4. En réalité, l'absorption maximale d'hydrogène correspond à l'hydrure de formule FeTiH_{1,9}. En admettant que la maille reste cubique sans changement du paramètre de maille a , calculer la capacité volumique d'absorption d'hydrogène par le composé intermétallique FeTi (on exprimera cette capacité en kg d'hydrogène par m³ d'alliage).
- Données :** $M_{\text{H}} = 1,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Fe}} = 55,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Ti}} = 47,90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

SOLUTIONS

1 1. La maille de la structure cubique I (cubique centré) est représentée sur la figure p. 63.

2. Le nombre d'atomes de chrome par maille est $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$.

3. La densité du chrome est définie par la relation :

$$d_{Cr} = \frac{\rho_{Cr}}{\rho_{H_2O}} \text{ avec } \rho_{H_2O} = 1\,000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

On peut calculer $\rho_{Cr} = \frac{2 \times 52 \cdot 10^{-3} \times 6,023 \cdot 10^{23}}{(2,8879 \cdot 10^{-10})^3} = 7\,169 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et donc $d_{Cr} = 7,169$

2 1. Dans le cas de la première hypothèse, avant de calculer d_x , Il faut calculer x à l'aide du pourcentage massique. On a :

$$\frac{(1-x) \times 55,8}{(1-x) \times 55,8 + 16} = 0,7657 \text{ soit } x = 0,063.$$

On peut alors calculer ρ_x puis d_x avec $\rho = \frac{MZ}{VN}$

$$\rho_x = \frac{4[55,8 \times (1 - 0,063) + 16] \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23} \times (4,31 \cdot 10^{-10})^3} = 5\,660 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ et donc } d_x = 5,66$$

Dans le cas de la deuxième hypothèse, il faut d'abord calculer y à l'aide du pourcentage massique :

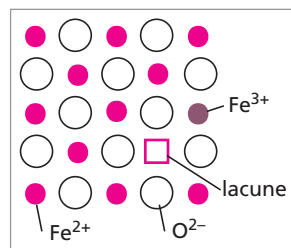
$$y = \frac{55,8}{55,8 + (1+y) \times 16} = 0,7657 \text{ soit } y = 0,067.$$

On peut donc calculer ρ_y puis d_y .

$$\rho_y = \frac{4[55,8 + (1 - 0,067) \times 16] \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23} \times (4,31 \cdot 10^{-10})^3} = 6\,040 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ et donc } d_y = 6,04.$$

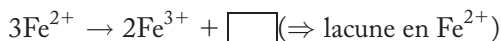
La formule correcte est donc $\text{Fe}_{[1-x]}\text{O}$, soit $\text{Fe}_{0,937}\text{O}$, puisque la densité calculée est la plus proche de celle mesurée expérimentalement. Il y a donc une sous stœchiométrie en fer.

2. La neutralité du cristal est assurée si une partie des ions Fe^{2+} se trouve sous la forme d'ions Fe^{3+} . Ce type de défauts correspond à l'absence d'un atome ou d'un ion dans un site du réseau et est nommé défaut de Schottky. Dans un cristal ionique la neutralité électrique exige que la charge manquante soit compensée d'une façon ou d'une autre. Dans le



cas de FeO, l'ion manquant (Fe^{2+}) peut aussi être compensé par la présence d'un ion de charge plus élevée (Fe^{3+}), présent comme impureté. La charge positive +3 amenée par Fe^{3+} nécessite la présence d'une lacune pour équilibrer le changement de charge.

La réaction qui se produit est la suivante :



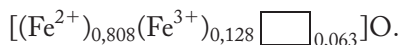
Cette oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} par l'oxygène de l'air crée des lacunes représentées par \square dans l'équation. On peut suivant ce modèle décrire le cristal à l'aide d'une formule du type $[(\text{Fe}^{2+})_\alpha(\text{Fe}^{3+})_\beta\square_\gamma]\text{O}$.

Ici, $\gamma = 0,063$. Pour déterminer α et β , on dispose d'un système de deux équations à deux inconnues qui sont :

$$2\alpha + 3\beta = 2 \quad \Rightarrow \quad \text{neutralité électrique du cristal}$$

$$\alpha + \beta = 0,937 \quad \Rightarrow \quad \text{taux total de fer.}$$

On en déduit $\alpha = 0,808$ et $\beta = 0,128 \Rightarrow$ la formule générale sera donc :

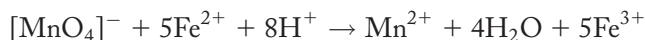


La lacune correspond à un défaut ponctuel, appelé défaut de Schottky.

3. La réaction qui a lieu est une réaction acido-basique :



4. Les ions qui réagissent avec le permanganate sont les ions Fe^{2+} selon la réaction d'oxydo-réduction :



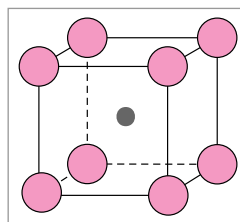
Le nombre de moles de Fe^{2+} est :

$$n = \frac{0,5}{55,85 \times 0,937 + 16} = 5,91 \cdot 10^{-3} \text{ moles.}$$

Il faudra donc pour effectuer le dosage un volume de MnO_4^- :

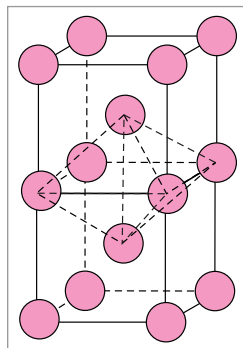
$$v = \frac{5,91 \cdot 10^{-3}}{5 \times 0,2} = 5,91 \text{ mL.}$$

3 1. La maille de FeTi est la suivante :



Un composé ionique qui a le même type de structure est par exemple CsCl.

2. Les sites octaédriques susceptibles d'accueillir des atomes d'hydrogène seront au centre des faces du cube. La figure ci-dessous montre par exemple un site octaédrique :



3. Il y a au total $6 \times \frac{1}{2} = 3$ sites octaédriques par maille. La formule stœchiométrique de l'hydruire contenant le maximum théorique d'hydrogène sera FeTiH_3 .

4. La capacité volumique d'absorption d'hydrogène par l'hydruire sera égale à :

$$\frac{(1,008 \times 1,9) \times 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23} \times (2,98 \cdot 10^{-10})^3} = 120,16 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Les complexes des métaux de transition

Ce chapitre est consacré aux complexes des métaux de transition et à leur structure. Il expose la théorie du champ cristallin. Il fait notamment appel aux notions abordées dans le chapitre sur les orbitales moléculaires. Les équilibres de complexation sont traités dans le chapitre 10.

1. Entité de coordination ou complexe	76
2. Nomenclature	76
3. Stéréochimie	77
3.1. Structure	77
3.2. Isomérisie	78
4. Théorie du champ cristallin	79
4.1. Coordinence 6	79
4.2. Coordinence 4	83
5. Le magnétisme des ions des métaux de transition et leurs complexes	84

1. ENTITÉ DE COORDINATION OU COMPLEXE

Une entité de coordination, ou complexe, est constituée d'un atome central, généralement un élément de transition, auquel est fixé un ensemble d'autres atomes ou de groupes d'atomes, appelés ligands ou coordinats. Dans les formules, l'entité de coordination est notée entre crochets, qu'elle soit chargée ou non. Lorsqu'une entité de coordination chargée est écrite sans son contre-ion, la charge est indiquée à l'extérieur des crochets sous forme d'exposant à droite.

Exemple : on écrit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ou $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ et dans le cas où on indique le contre-ion, les formules deviennent $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ou $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$

2. NOMENCLATURE

De nombreux ions complexes comme, par exemple, l'ion ferrocyanure, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, ont des noms qui décrivent assez bien leur composition. Cependant, la synthèse d'ions complexes plus compliqués a nécessité l'élaboration d'une nomenclature systématique. Les règles suivantes suffisent à nommer beaucoup de complexes courants.

Noms des ligands : on donne aux coordinats les noms indiqués dans le tableau ci-dessous.

Coordinat	Nom	Coordinat	Nom	Coordinat	Nom
H_2O	Aqua	Cl^-	Chloro	$[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$	Oxalato
NH_3	Ammine	CN^-	Cyano	$[\text{SO}_4]^{2-}$	Sulfato
O^{2-}	Oxo	OH^-	Hydroxo	CO	Carbonyl

Les noms des coordinats anioniques se terminent par *o*. Pour les coordinats neutres, on utilise le nom de la molécule. Seuls font exception à la règle, l'eau, l'ammoniac, l'oxyde de carbone et le monoxyde d'azote.

Les ligands sont cités dans l'ordre alphabétique, quelle que soit leur charge, avant le nom de l'atome central. Les préfixes grecs *di*, *tri*, *tétra*, etc. indiquent le nombre de ligands identiques.

Terminaison des noms des entités de coordination : la dénomination du complexe se termine par le nom de l'atome centrale accompagné de son degré d'oxydation. Pour les complexes anioniques, on ajoute la terminaison *-ate*. Aucune terminaison ne distingue les complexes cationiques ou neutres.

Exemples :

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: ion diammineargent(I) ;

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: ion tétraamminezinc(II) ;

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$: triamminetrinitritocobalt(III) ;

$[\text{PtCl}_6]^{2-}$: ion hexachloroplatinate(IV) ;

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: ion hexacyanoferrate(II) ;

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: ion hexaaquanickel(II).

Quant au nom du composé de coordination complet, il sera le suivant :

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: hexacyanoferrate(II) de potassium

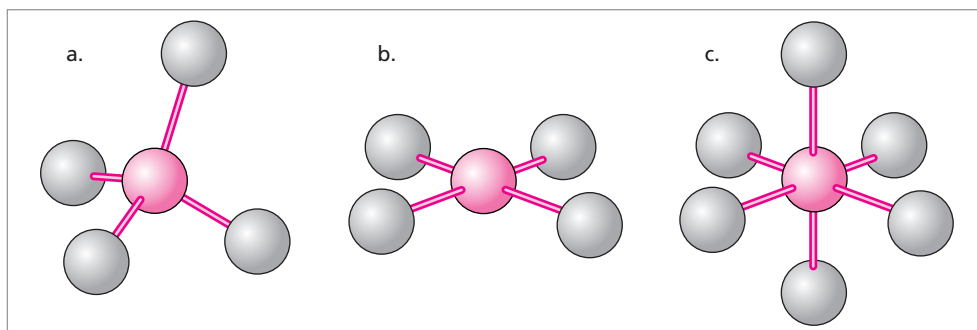
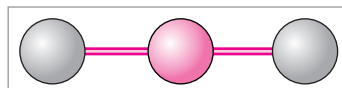
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$: dichlorure de tétraamminezinc(II)

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$: hexachloroplatinate(IV) de potassium

3. STÉRÉOCHIMIE

3.1. Structure

La plupart des complexes ont des indices de coordination de 2, 4 ou 6. La coordinence 2 se trouve dans les complexes de Cu(I), Ag(I), Au(I) et quelques complexes de Hg(II).



Exemple :

$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ sont des exemples courants.

La coordinence 4 de configuration tétraédrique (fig. a) est moins fréquente avec les complexes des métaux de transition.

Exemple : les ions $[\text{Zn}(\text{Cl})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ et $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ ont tous la configuration tétraédrique, mais celle-ci se rencontre rarement chez les ions complexes des métaux de transition.

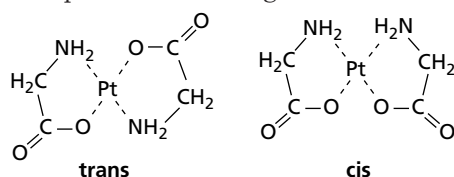
La coordinence 4 de configuration plane et carrée (fig. b) se trouve dans les complexes de Pd(II), Pt(II), Ni(II), Cu(II) et Au(III). On ne trouve presque jamais cette disposition des coordinats avec d'autres ions.

La coordinence 6 est la plus courante et ne présente qu'une seule forme géométrique : l'octaèdre (fig. c).

Un ligand qui n'occupe qu'une seule position dans la sphère de coordinence interne pour former une liaison coordinative avec l'atome ou l'ion central est dit **unidenté** (F^- , Cl^- , OH^- , H_2O , NH_3 et CN^-). Lorsqu'un coordinat a deux groupements capables de se lier à l'atome central, il est dit **bidenté** (ion oxalate).

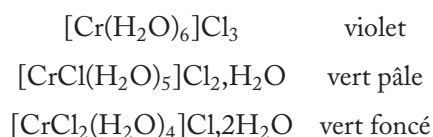
Comme les deux liaisons d'un coordinat bidenté semblent pincer l'atome métallique, les composés résultants sont dits chélatés (du grec *khêlé*, pince).

Exemple : le diaminoacétatoplatine (II) a un ligand bidenté.



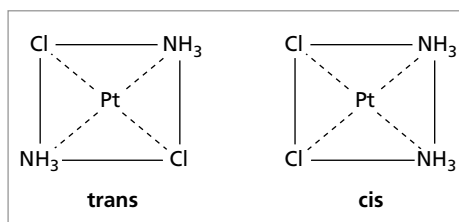
3.2. Isomérisie

Les ions complexes peuvent présenter divers types d'isomérisie. L'exemple suivant illustre un cas d'**isomérisie structurale**. Il y a trois composés distincts ayant la même formule : $Cr(H_2O)_6Cl_3$. Un d'eux, de couleur violette, réagit immédiatement avec $AgNO_3$ en excès pour précipiter tout le chlore sous la forme de $AgCl$. Un deuxième, vert pâle, réagit aussi avec $AgNO_3$, mais seulement les 2/3 du chlore se transforment en $AgCl$. Le troisième, vert foncé, ne donne qu'1/3 du $AgCl$ qu'il pourrait théoriquement former. D'après ces observations, nous pouvons écrire les formules :



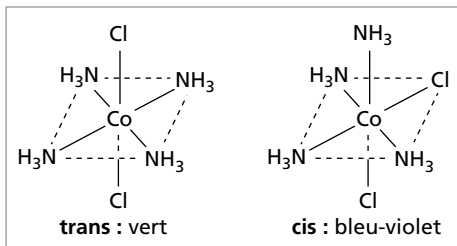
Les espèces à l'intérieur des crochets sont les ligands liés assez fermement à l'atome de chrome central alors que les autres espèces sont des contre-ions ou de l'eau de cristallisation. Sous l'action d'agents déshydratants, ces composés perdent respectivement 0, 1 et 2 molécules d'eau, ce qui confirme cette interprétation.

Il existe aussi des **isomères géométriques** qui ont des sphères de coordinence de même composition, mais d'arrangement géométrique différent. Comme exemple simple d'isomérisie géométrique, considérons le cas des isomères *cis* et *trans* du diamminedichloroplatine (II).



Les isomères *cis* et *trans* des complexes plans et carrés du type MA_2B_2 sont possibles parce que les coordinats, tout en étant équidistants de l'atome central M, sont à des distances différentes l'un de l'autre. Dans les complexes tétraédriques, les 4 coordinats sont équidistants l'un de l'autre et l'isomérisie *cis-trans* est impossible.

Les complexes octaédriques du type MA_4B_2 peuvent présenter une isomérisie géométrique. 2 sommets d'un octaèdre sont *cis* l'un par rapport à l'autre s'ils sont liés par une seule arête de l'octaèdre, tandis que les positions *trans* sont de part et d'autre de l'atome de métal. Par exemple, il existe 2 isomères géométriques de l'ion complexe $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$: l'isomère *cis* (violet) et l'isomère *trans* (vert) dont les structures sont représentées sur la figure ci-contre.



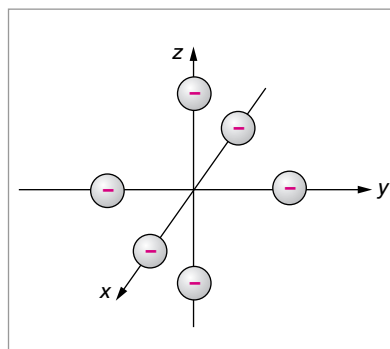
4. THÉORIE DU CHAMP CRISTALLIN

Selon cette théorie, la liaison entre l'ion métallique central et ses coordinats est supposée être simplement électrostatique, due à l'attraction soit entre des ions de charges opposées, soit entre l'ion central positif et l'extrémité négative des molécules dipolaires. Cette théorie aide à comprendre les propriétés magnétiques et les spectres d'absorption des complexes. Les conclusions tirées des raisonnements de la théorie du champ cristallin dépendent de l'arrangement spatial des coordinats dépendant de la géométrie final du complexe autour de l'ion du métal de transition. Il y a 2 types de coordination : 6 et 4.

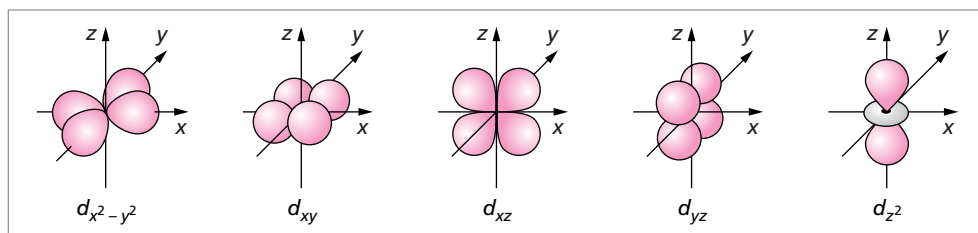
4.1. Coordination 6

• Levée de dégénérescence des orbitales

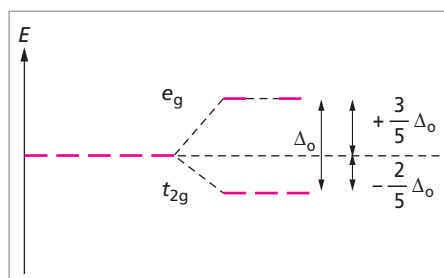
Lorsqu'il n'est pas complexé, les énergies des 5 orbitales *d* de valence de l'ion du métal de transition sont égales ou dégénérées. Imaginons maintenant 6 coordinats disposés symétriquement autour de l'ion A^{n+} se trouvant au centre d'un système de coordonnées cartésiennes. Lorsque les coordinats s'approchent de l'ion central, il se produit un abaissement général de l'énergie de tout le système en raison de l'attraction électrostatique entre l'ion du métal et les coordinats. De plus, les 5 orbitales *d* de l'ion métallique ne sont plus alors équivalentes. En effet, la densité



électronique de 2 d'entre elles, $d_{x^2-y^2}$ et d_{x^2} est maximale le long des axes des coordonnées. La densité maximale des 3 autres orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} se situe entre les axes des coordonnées.



On appelle souvent les 2 premières orbitales, orbitales e_g , et les 3 dernières orbitales t_{2g} . Lorsque les coordonats nucléophiles s'approchent de l'ion central le long des axes des coordonnées, les électrons des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{x^2} subissent en raison de leur orientation une plus forte répulsion de la part des coordonats que les électrons des orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} . Ainsi, le champ cristallin octaédrique décompose les orbitales d en une paire d'orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{x^2} de plus grande énergie, orbitales e_g , et en un triplet d'orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} de plus faible énergie, orbitales t_{2g} . Le degré de décomposition des niveaux énergétiques des orbitales d du champ cristallin se désigne habituellement par Δ_o . Par conservation de l'énergie, on a alors :



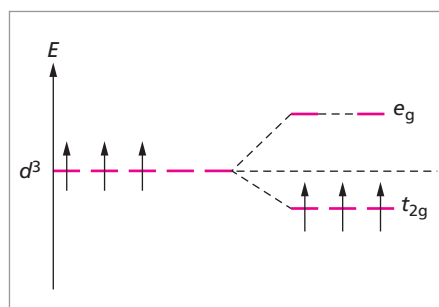
$$3E(t_{2g}) + 2E(e_g) = 0$$

$$E(e_g) = \frac{3}{5}\Delta_o \quad \text{et} \quad E(t_{2g}) = -\frac{2}{5}\Delta_o$$

• Occupation des orbitales d

Pour des ions comme Ti^{3+} (d^1), V^{3+} (d^2) et Cr^{3+} (d^3), avec au plus trois électrons de valence d , l'occupation des orbitales d (t_{2g}) n'est pas modifiée par le champ cristallin. Ces ions se trouvent toujours à un état de spin élevé. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ est paramagnétique.

Si l'atome central a 4 électrons d , l'occupation des orbitales d en présence du champ cristallin dépend de la valeur de Δ_o . Lorsque les 3 orbitales t_{2g} sont à demi-remplies, le quatrième électron peut occuper soit l'une des orbitales e_g de plus haute énergie, soit une des orbitales t_{2g} au prix d'une certaine énergie destinée à vaincre la répulsion de Coulomb de 2 électrons occupant la même orbitale. Si Δ_o est faible, le



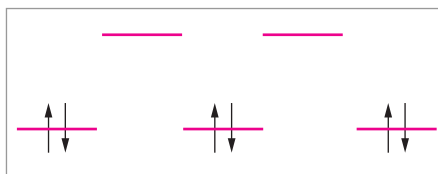
quatrième électron occupe alors une orbitale e_g . Si Δ_o est élevé, il est plus avantageux pour le quatrième électron de se placer dans une orbitale t_{2g} déjà à demi-remplie.

Ainsi, si le champ cristallin est faible, il y a 4 électrons célibataires et, si la décomposition des orbitales est grande, il n'y a que 2 électrons dont les spins sont parallèles. Le premier cas dit "de spin élevé" s'accompagne d'un plus fort paramagnétisme que le second dit "de spin faible".

Cette discussion peut être étendue aux ions centraux ayant les configurations électroniques d^5 , d^6 et d^7 .

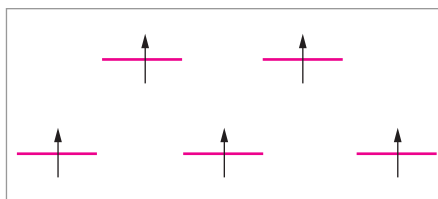
Prenons l'exemple de l'ion hexacyanoferrate (II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Lors de la formation des complexes, les électrons de valence (s et d) se retrouvent tous dans les orbitales d , quel que soit le degré d'oxydation du métal. Ici, le fer est oxydé 2 fois et le nombre d'électrons de valence est donc égal à 6. La structure du complexe est octaédrique.

Le remplissage suit ici la règle de l'énergie croissante et les 6 électrons se disposent comme indiqué sur la figure ci-contre. On constate que la somme des nombres quantiques de spin ($= 3 \times [-1/2 + 1/2]$) est nulle. Cet ion est donc diamagnétique. On dit qu'il est à spin faible. L'énergie de stabilisation du champ cristallin est égale à :



$$2P + 6E(t_{2g}) = 2P - \frac{12}{5}\Delta_o \quad \text{avec } P : \text{énergie d'appariement}$$

Voyons le cas d'un complexe à champ faible, comme $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. L'ion Fe^{3+} possède 5 électrons de valence qui se répartissent dans les 5 OA d selon la règle de Hund, malgré l'existence d'une faible décomposition du niveau énergétique des orbitales d .



On constate ici que la somme des nombres quantiques de spin est égale à $+5/2$. On dit qu'il est à spin fort, car il est fortement paramagnétique. L'énergie de stabilisation du champ cristallin est ici égale à :

$$E = 3E(t_{2g}) + 2E(e_g) = -\frac{6}{5}\Delta_o + \frac{6}{5}\Delta_o$$

Il faut remarquer que les complexes à champ fort sont à spin faible, et que ceux à champ faible sont à spin fort.

• Influence du ligand et de l'ion métallique

La valeur de Δ_o dépend de l'intensité des interactions ligands-électrons d . Elle est de l'ordre de 100 à $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ selon la nature de l'ion métallique et des ligands :

M fixé : Fe^{2+}

$\Delta(6 \text{ H}_2\text{O})$ 120 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ Pour un même ion métallique, plus Δ_o est grand, plus le
 $\Delta(6 \text{ CN}^-)$ 395 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ligand est dit fort.

L fixé : 6 H_2O

$\Delta(\text{Fe}^{2+})$ 120 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ Pour un même ligand, Δ_o augmente avec le nombre
 $\Delta(\text{Fe}^{3+})$ 167 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ d'oxydation du métal considéré.

• Mesures de Δ_o

Des valeurs expérimentales de Δ_o peuvent s'obtenir à partir des spectres d'absorption des ions complexes. L'absorption de lumière par un ion complexé s'accompagne de l'excitation d'un électron d'une orbitale t_{2g} à une orbitale e_g . L'énergie qui correspond à la fréquence de la lumière la plus fortement absorbée est égale à Δ_o . Par exemple pour l'ion hexaaquatitane(III), $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, on a $\Delta_o = 242,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La longueur d'onde de la radiation absorbée λ est donc :

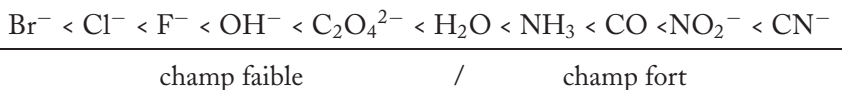
$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{c}{\nu} = \frac{hcN_A}{\Delta_o} \\ &= \frac{3 \times 10^8 \times 6,62 \times 10^{-34} \times 6,023 \times 10^{23}}{242,8 \times 10^3} \\ &= 0,492 \times 10^{-6} \text{ m} = 492 \text{ nm}\end{aligned}$$

Cette radiation étant observée dans le bleu-vert du spectre visible, le complexe apparaît avec la couleur complémentaire, c'est-à-dire violet pâle.

Le tableau ci-dessous donne quelques valeurs de Δ_o (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour divers coordinats et ions de métaux de transition.

Ion métallique	Coordinat		
	H_2O	NH_3	CN^-
Ti (III) $3d^1$	242		
V (III) $3d^2$	213		
Cr (III) $3d^3$	209	259	314
Mn (III) $3d^4$	251		
Fe (III) $3d^5$	163		
Mn (II) $3d^5$	92		
Co (III) $3d^6$	222	272	406
Fe (II) $3d^6$	125		393
Co (II) $3d^7$	117	121	
Ni (II) $3d^8$	100	130	
Cu (II) $3d^9$	150	180	

Si la valeur Δ_o est à peu près constante pour les ions d'une charge donnée avec le même coordinat, elle est modifiée lorsque les ligands changent, ce qui altère le spectre d'absorption dû à l'ion métallique. C'est cette variation qui est responsable du changement de couleur observable lorsqu'un coordinat en remplace un autre. À partir de mesures des spectres d'absorption, il est possible de classer les coordinats dans l'ordre croissant des valeurs de Δ_o qu'ils suscitent. Voici la série spectrochimique ainsi obtenue :



où Δ_o augmente de gauche à droite. L'ordre dans un groupe d'ions étroitement apparentés comme les ions halogénures est compréhensible, car plus l'ion est petit, plus la distance ion central-coordinat est faible et plus la décomposition des niveaux énergétiques est importante. Un ligand à champ fort est un ligand cédant facilement son doublet d'électrons (le doublet libre occupe une orbitale fortement dirigée).

4.2. Coordinence 4

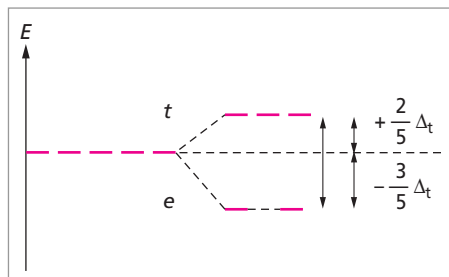
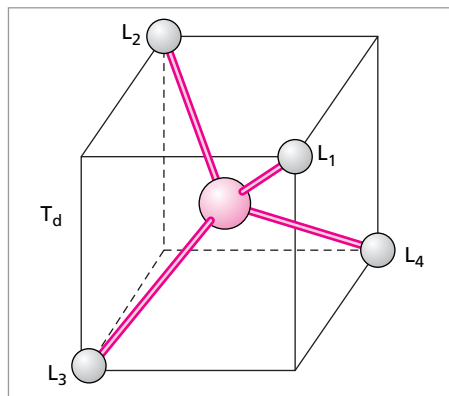
Le cation A^{n+} est cette fois placé au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont encore occupés par les ligands.

Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{x^2} vont de nouveau former un niveau e qui est doublement dégénéré. Pour les mêmes raisons de symétrie, les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} vont constituer un niveau t_2 qui est triplement dégénéré. Par exemple, l'orbitale d_{xy} , étant plus proche du ligand, fera l'objet d'une répulsion électronique de la part de L_1 . Il en résulte une destabilisation du niveau d'énergie correspondant, ce qui provoque en retour la stabilisation de celui qui est lié à l'orbitale $d_{x^2-y^2}$.

Ainsi le niveau t_2 est destabilisé et le niveau e stabilisé : il y a une inversion des niveaux par rapport au champ octaédrique.

Comme aucune orbitale d ne pointe ici directement vers les ligands, la répulsion ligand-orbitale est plus faible que pour un champ octaédrique. L'éclatement Δ_t du champ cristallin tétraédrique est donc inférieur à celui observé en champ octaédrique. Dans la pratique, une bonne approximation consiste à admettre que :

$$\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$$



Il en résulte que l'éclatement Δ_t du champ cristallin tétraédrique n'est pas en général assez élevé pour forcer les électrons à s'apparier, et les configurations à spin faible sont rarement observées.

5. LE MAGNÉTISME DES IONS DES MÉTAUX DE TRANSITION ET LEURS COMPLEXES

La présence d'électrons célibataires dans la couche de valence d'un atome ou d'un ion est responsable du paramagnétisme de cette espèce.

La présence d'électrons appariés sur la couche de valence d'un atome ou d'un ion caractérise le diamagnétisme d'une espèce.

Chaque électron célibataire possède un moment magnétique de spin M tel que :

$$M = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B \quad \text{avec} \quad S = \frac{1}{2}$$

μ_B est le magnéton de Bohr, il est défini à partir des constantes fondamentales par la relation :

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$$

Si un atome ou un ion possède n électrons célibataires, le calcul de son moment magnétique de spin se fait par la relation :

$$M = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B \quad \text{avec} \quad S = ns = \frac{n}{2}$$

Nombre d'électrons célibataires	1	2	3	4	5	6	7
Moment magnétique ($\times \mu_B$)	1,73	2,83	3,87	4,9	5,92	6,93	7,94

Pour l'ion Fe^{3+} , il y a sur la couche externe 5 électrons célibataires, d'où :

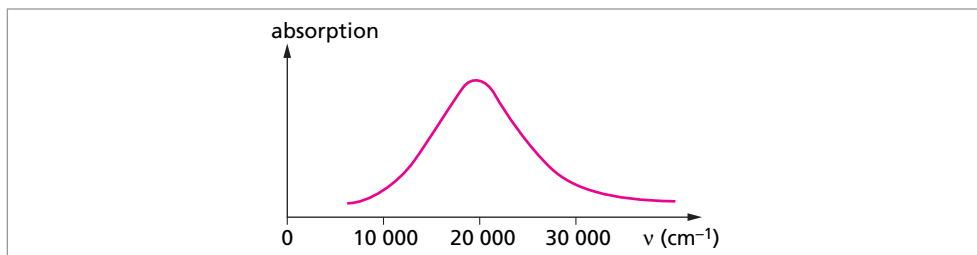
$$M = 2\sqrt{5 \times \frac{1}{2} \left(5 \times \frac{1}{2} + 1 \right)} \mu_B = 5,916\mu_B.$$

ÉNONCÉS

Exercice 1 Étude du complexe $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

1. Quelle est la configuration électronique de l'ion Ti^{3+} ?
2. Quel est le nom du complexe $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$?

Le spectre d'absorption dans le domaine visible d'une solution à 0,1 M de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ est donné sur le schéma suivant.



3. Dans quel domaine de longueur d'onde a-t-on enregistré le spectre ?
4. Quelle est la longueur d'onde maximale d'absorption ?
5. Placer l'électron de l'ion Ti^{3+} dans le diagramme des orbitales d'énergie t_{2g} et e_g .
6. À quelle transition peut-on attribuer la bande observée ?
7. Calculer Δ_0 en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 2 Étude du complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

1. Quelle est la configuration électronique de l'ion Co^{3+} ?
2. En utilisant la théorie du champ cristallin, préciser la structure élémentaire de l'ion Co^{3+} dans un complexe formé à partir de 6 ligands : à champ faible ; à champ fort.
3. Le moment magnétique de l'ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ est nul. Interpréter ce résultat.
4. Quelle est l'énergie de stabilisation du champ cristallin ?

SOLUTIONS

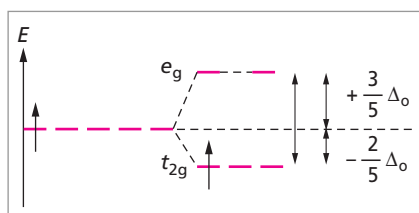
1. La configuration électronique de l'ion Ti^{3+} est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$.

2. Il s'agit de l'ion hexaaquatitane(III).

3. Pour déterminer le domaine de longueur d'onde où l'on a enregistré le spectre, on utilise la relation entre λ et ν . Le nombre d'onde vaut $\nu = \frac{1}{\lambda}$ donc $333 \text{ nm} < \lambda < 1\,000 \text{ nm}$, qui correspond essentiellement au domaine du visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$).

4. La longueur d'onde maximale d'absorption est égale à $\lambda_{\text{max}} = \frac{1}{2\,000\,000} = 500 \text{ nm}$.

5. L'allure du diagramme des orbitales d'énergie t_{2g} et e_g pour l'ion Ti^{3+} est donnée ci-contre.



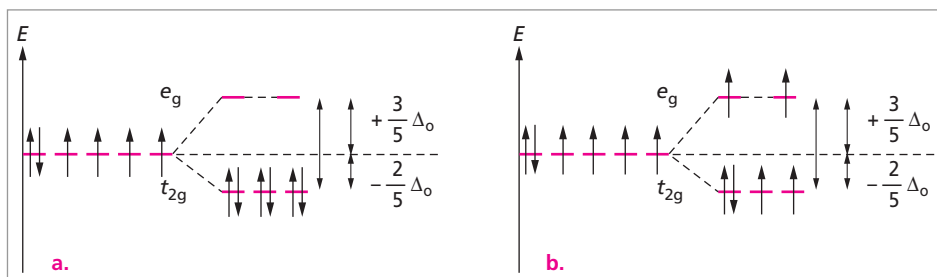
6. La transition correspond au passage de l'électron de l'orbitale t_{2g} vers l'orbitale e_g .

7. La valeur de Δ_0 en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ est égale à :

$$\Delta_0 = 2\,000\,000 \times 3 \cdot 10^8 \times 6,62 \cdot 10^{-34} \times 6,023 \cdot 10^{23} \times 10^{-3} = 293,23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2. 1. La configuration électronique de l'ion Co^{3+} est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

2. À champ fort, en bas spin (a) et à champ faible, haut spin (b).



3. Sachant que le moment magnétique de l'ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ est nul, l'ion hexaamminecobalt(III) est à champ fort ou bas spin.

4. L'énergie de stabilisation du champ cristallin, ESCC, est égale à :

$$\text{ESCC} = 6 \times E(t_{eg}) + 2 \times P = -\frac{12}{5}\Delta_0 + 2 \times P \text{ (avec } P : \text{énergie d'appariement)}.$$

On ne doit compter ici que 2 énergies d'appariement car à l'état fondamental il y a déjà une paire d'électrons sur une des 5 orbitales d .

Thermochimie

Ce chapitre regroupe les différents concepts et fonctions d'état utilisés en thermochimie pour évaluer les transferts d'énergie qui se produisent lors d'une transformation chimique. Il est ainsi possible de décrire l'état d'équilibre d'un système et son évolution. Des exemples d'application de la thermochimie sont donnés lors de l'étude des diagrammes d'Ellingham et des diagrammes binaires liquide-vapeur et solide-liquide.

1. Le système et l'état standard	89
1.1. Le système physico-chimique	89
1.2. L'état standard	90
2. Principes de la thermodynamique et fonctions d'état	91
2.1. Premier principe de la thermodynamique	91
2.2. Deuxième principe de la thermodynamique	92
2.3. Troisième principe de la thermodynamique : principe de Nernst	93
2.4. Énergie libre F et enthalpie libre G	93
3. Grandeurs thermochimiques	93
3.1. Grandeurs molaires	93
3.2. Grandeurs de réaction	95
4. Le potentiel chimique	99
4.1. Définition du potentiel chimique	99
4.2. Relation de Gibbs-Duhem	99
4.3. Variation du potentiel chimique	99
4.4. Expressions du potentiel chimique	100
5. Les équilibres chimiques	101
5.1. Affinité chimique	101
5.2. Évolution d'un équilibre	101
5.3. Relation de Guldberg-Waage et constante d'équilibre	102
5.4. Composition du système à l'équilibre	104
6. Variance et déplacement d'équilibre	104
6.1. Variance	104
6.2. Déplacements d'équilibre	105
7. Diagramme d'Ellingham des oxydes	106
7.1. Approximation d'Ellingham	106

7.2. Diagramme d'Ellingham	107
7.3. Équilibre entre le carbone et ses oxydes. Équilibre de Boudouard	113
7.4. Chimie du fer et de ses oxydes	115
8. Diagramme d'état d'un corps pur. Diagrammes binaires liquide-vapeur et solide-liquide.....	118
8.1. Diagramme d'état d'un corps pur	118
8.2. Diagrammes binaires liquide-vapeur	119
8.3. Diagrammes binaires isobares des équilibres solide-liquide	125

1. LE SYSTÈME ET L'ÉTAT STANDARD

1.1. Le système physico-chimique

- **Les différents systèmes physico-chimiques**

Le système correspond à tout corps ou ensemble de corps inclus dans un domaine de l'espace délimité. Tout ce qui n'est pas le système est le milieu extérieur.

Le système physico-chimique correspond à un ensemble de corps susceptibles d'évoluer au cours de réactions physiques ou chimiques. Dans un système physico-chimique **isolé**, il n'y a ni échange de matière, ni échange d'énergie avec le milieu extérieur. Dans un système physico-chimique **fermé**, il se produit une réorganisation de la matière, mais sans échange de matière avec le milieu extérieur. Par contre, il y a transfert d'énergie avec le milieu extérieur. Pour un système physico-chimique **ouvert**, il se produit à la fois des échanges de matière et des échanges d'énergie avec le milieu extérieur.

- **Les variables extensives et intensives** : l'état d'un système est défini par des variables extensives et des variables intensives. Les **variables extensives** sont des paramètres additifs, liés à la quantité de matière (exemples : masse, nombre de moles, volume...). Les **variables intensives** sont des paramètres non additifs, indépendants de la quantité de matière et définis en chaque point du système (exemples : P , T , masse volumique, fractions molaires...)

- **Les paramètres de composition d'une phase** : une phase uniforme est un domaine de l'espace où les variables intensives sont indépendantes du point considéré de l'espace. Un système homogène comporte une seule phase uniforme.

Exemple : mélange gazeux pour lequel on peut appliquer la loi du gaz parfait $PV = nRT$. Par opposition, un système hétérogène est constitué de plusieurs phases. Chaque phase est caractérisée par des paramètres de composition relatifs à chacune des phases :

- la fraction molaire : $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$ et $\sum_i x_i = 1$ avec n_i quantité de matière du constituant i (mole);
- la fraction massique : $w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$ et $\sum_i w_i = 1$ avec m_i masse du constituant i ;
- la concentration molaire : $c_i = \frac{n_i}{V}$ avec V volume de la phase.

- **Les différentes transformations** : les échanges d'énergie d'un système physico-chimique se font avec le milieu extérieur à la température T_e et à la pression P_e . Le système physico-chimique subit en général, lorsqu'il passe de l'état I à l'état F, une transformation qui peut être qualifiée par l'un des termes suivants :

- **monotherme**, si la température du milieu extérieur est uniforme et indépendante du temps;

- **isotherme**, si la transformation se produit à température constante ;
- **monobare**, si la pression du milieu extérieur est uniforme et indépendante du temps ;
- **isobare**, si la transformation se produit à pression constante ;
- **isochore**, si la transformation se produit à volume constant ;
- **adiabatique**, si la transformation s'effectue sans échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur.

Une transformation **réversible** est une transformation théorique constituée d'une suite d'états d'équilibres, identiques que la réaction s'effectue dans le sens direct ou dans le sens inverse. Une transformation **irréversible** est une transformation non réversible. Les transformations réelles sont irréversibles. Une transformation **renversible** est une transformation d'un système qui peut se produire dans les deux sens, direct ou inverse, par simple modification des contraintes appliquées au système.

1.2. L'état standard

L'évolution d'un système physico-chimique est étudiée par comparaison d'un système fictif appelé **système standard** dans lequel chaque constituant I_i du système est dans un état standard.

L'état standard est défini par

- une pression standard $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- une température donnée T . En effet, il n'y a pas de température standard, mais il y a des états standard à chaque température T .

L'état standard d'un gaz, pur ou dans un mélange gazeux, correspond à ce constituant pur, sous $P^0 = 1 \text{ bar}$, à la même température T , et se comportant comme un gaz parfait (absence d'interactions).

L'état standard d'un constituant en phase condensée (liquide ou solide) correspond à ce constituant pur, sous $P^0 = 1 \text{ bar}$, à la même température T , et dans le même état physique (liquide ou solide).

L'état standard d'un soluté en solution aqueuse correspond à l'état hypothétique de ce soluté à la concentration $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, sous $P^0 = 1 \text{ bar}$, en considérant que les interactions entre particules de soluté sont nulles comme à dilution infinie.

Un **système standard** est un système fictif dans lequel chaque constituant est dans son état standard à T . Par conséquent, une réaction chimique standard est une réaction isotherme (T), dans laquelle chaque réactif et chaque produit obtenu est considéré dans son état standard à T . L'état standard de référence d'un élément à T est l'état standard de son état d'agrégation correspondant à la phase thermodynamiquement stable à T . Les grandeurs standard sont les grandeurs X associées à l'état standard et sont notées X^0 .

Exemple : l'état standard de référence du carbone est le graphite à n'importe quelle température et l'état standard de l'oxygène est O_2 et non O_3 ou O .

2. PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE ET FONCTIONS D'ÉTAT

2.1. Premier principe de la thermodynamique

Premier principe : pour tout système, il existe une fonction d'état extensive U , appelée énergie interne. L'énergie interne peut varier à la suite d'échanges de matière et d'énergie avec le milieu extérieur. La variation de U au cours d'une transformation d'un système entre deux états $I \rightarrow F$ mesure les transferts d'énergie, sous forme de travail W et de chaleur Q , avec le milieu extérieur, selon l'expression :

$$\Delta U_{I \rightarrow F} = U_F - U_I = W_{I \rightarrow F} + Q_{I \rightarrow F}$$

L'énergie interne d'un système isolé se conserve. Pour une transformation élémentaire (c'est-à-dire états I et F très proches), la relation précédente devient :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

U est une **fonction d'état** dont la variation ne dépend pas du chemin suivi, par contre W et Q sont des grandeurs de transfert qui dépendent du chemin suivi.

Expression du travail W : si la pression extérieure P_e est uniforme, le travail a pour expression :

$$W_{I \rightarrow F} = - \int_{V_I}^{V_F} P_e dV$$

Dans le cas d'une transformation monobare ($P_e = \text{cte}$) :

$$W_P = -P_e (V_F - V_I)$$

Pour un système gazeux, la variation de volume est due aux gaz et l'expression précédente devient :

$$W = -RT_e \Delta n_{\text{gaz}}$$

Δn_{gaz} : variation de la quantité de matière de gaz (mole).

Expression de la quantité de chaleur Q : d'après le premier principe, il est possible d'écrire :

$$Q_{I \rightarrow F} = \Delta U_{I \rightarrow F} - W_{I \rightarrow F} = \Delta U_{I \rightarrow F} + \int_{V_I}^{V_F} P_e dV$$

Pour une transformation isochore (à volume constant) :

$$Q_{V(I \rightarrow F)} = \Delta U_{I \rightarrow F} = U_F - U_I$$

Pour une transformation monobare :

$$Q_{P(I \rightarrow F)} = \Delta H_{I \rightarrow F} = H_F - H_I$$

L'enthalpie H est une fonction d'état. La variation d'enthalpie mesure la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur, par un système fermé, au cours d'une transformation monobare.

Variation de l'énergie interne et de l'enthalpie pour un corps pur : pour un corps pur monophasé les relations connues sous le nom de **lois de Joule** sont :

$$dU = n C_{Vm} dT \quad \text{et} \quad dH = n C_{Pm} dT$$

où n est quantité de matière, C_{Vm} la capacité calorifique molaire à volume constant, C_{Pm} la capacité calorifique molaire à pression constante. Ces relations sont exactes pour les gaz parfaits, mais approchées pour les phases condensées où l'on néglige l'influence des variations de volume ou de pression.

Un corps pur peut subir un changement d'état ou changement de phase correspondant à la transformation d'une quantité de matière n du corps pur de la phase 1 à la phase 2. Il existe différents types de changement d'état : la fusion (transformation solide-liquide), la vaporisation (transformation liquide-gaz), la sublimation (transformation solide-gaz) ainsi que les transformations inverses (solidification, liquéfaction et condensation).

La quantité de chaleur nécessaire au changement d'état du corps pur est :

$$Q = \Delta H = H_2 - H_1 = n \Delta_{1 \rightarrow 2} H_m = n L_{m_{1 \rightarrow 2}}$$

avec $\Delta_{1 \rightarrow 2} H_m$ enthalpie molaire de changement d'état et L_m chaleur latente molaire de changement d'état.

2.2. Deuxième principe de la thermodynamique

Deuxième principe : pour tout système, il existe une fonction d'état extensive S , appelée entropie, liée au désordre microscopique du système. Au cours d'une transformation d'un système fermé, la variation d'entropie est égale à :

$$\Delta S_{I \rightarrow F} = S_F - S_I = \Delta_e S + \Delta_i S$$

où $\Delta_e S$ est un terme de transferts de chaleur avec l'extérieur à la température T_e (cas d'une transformation monotherme) : $\Delta_e S = \int_I^F \frac{\delta Q}{T_e}$ et $\Delta_i S \geq 0$ est un terme de création d'entropie qui traduit l'irréversibilité éventuelle de la transformation.

Pour une transformation élémentaire d'un système fermé, la variation d'entropie suit la relation :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S = \frac{\delta Q}{T_e} + \delta_i S$$

avec $\delta_i S \geq 0$.

Pour une transformation élémentaire monotherme réversible, la température extérieure T_e est égale à la température du système T , $\delta_i S = 0$ et la variation d'entropie s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta S_{I \rightarrow F} = \int_I^F \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_e}$$

Pour un système isolé, la quantité de chaleur transférée est nulle, par conséquent : $\Delta_e S = 0$ et $\Delta S = \Delta_i S \geq 0$.

2.3. Troisième principe de la thermodynamique : principe de Nernst

L'entropie de tout corps parfaitement cristallisé est nulle à la température absolue (0 K) soit :

$$S(0 \text{ K}) = 0$$

Ainsi, l'entropie absolue d'un système dans un état donné peut être déterminée.

2.4. Énergie libre F et enthalpie libre G

On définit les fonctions d'état :

- l'énergie libre (ou énergie de Helmholtz) : $F = U - TS$
- l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) : $G = H - TS = F + PV$

Dans le cas d'une transformation monobare $\Delta G \leq 0$. Au cours d'une évolution spontanée, l'enthalpie libre diminue pour atteindre une valeur minimale correspondant à un état d'équilibre du système.

3. GRANDEURS THERMOCIMIQUES

3.1. Grandeurs molaires

• Cas général

Pour les corps purs, la grandeur molaire X_m d'une grandeur extensive X , pour une mole de corps pur d'une phase uniforme est égale à :

$$X_m = \frac{X}{n} \quad \text{et} \quad X_m = \left(\frac{\partial X}{\partial n} \right)_{T,P}$$

avec n quantité de matière (nombre de mole). X_m est une grandeur intensive.

Cas des mélanges : un mélange est composé de plusieurs constituants. Pour chaque constituant i , il est possible de définir une grandeur molaire partielle X_i :

$$X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

avec n_i quantité de matière du constituant i . X_i est une grandeur intensive.

En reliant X et X_i , on obtient une expression connue sous le nom de **l'identité d'Euler** :

$$X_{(T,P,n_i)} = \sum_i n_i X_i$$

• **Énergie interne molaire U_m et enthalpie molaire H_m**

D'après les définitions précédentes, l'énergie interne molaire U_m et l'enthalpie molaire H_m sont :

$$U_m = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{T,V} \quad \text{et} \quad U(T, V, n) = nU_m(T, V)$$

$$H_m = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{T,P} \quad \text{et} \quad H(T, P, n) = nH_m(T, P)$$

La variation de U_m et H_m avec la température pour un corps pur monophasé est :

$$C_{V_m}(T) = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \quad C_{P_m}(T) = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_P$$

avec $C_{V_m}(T)$ capacité calorifique molaire à volume constant et $C_{P_m}(T)$ capacité calorifique molaire à pression constante.

L'énergie interne molaire standard $U_{m(T)}^0$ et l'enthalpie molaire standard $H_{m(T)}^0$ d'un corps pur sont les valeurs de U et H pour un corps pur à l'état standard, à la température T .

Pour un mélange, l'énergie interne molaire partielle U_i et l'enthalpie molaire partielle H_i sont :

$$U_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \quad H_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

L'identité d'Euler a pour expression :

$$U(T, V, n_i) = \sum_i n_i U_i(T, V, x_i) \quad \text{et} \quad H(T, P, n_i) = \sum_i n_i H_i(T, P, x_i)$$

Dans le cas d'un mélange idéal de constituants i , l'enthalpie molaire partielle se confond avec l'enthalpie molaire :

$$H_i = H_{m,i}$$

$$U(T, V, n_i) = \sum_i n_i U_{m,i}(T) \quad H(T, P, n_i) = \sum_i n_i H_{m,i}(T)$$

D'où :

$$Q_p = \Delta H_{\text{syst}} = H_F - H_I = \left[\sum_i n_i H_{m,i} \right]_{I \rightarrow F} \approx \left[\sum_i n_i H_{m,i}^0 \right]_{I \rightarrow F}$$

• **Entropie molaire S_m**

L'entropie molaire est :

$$S_m = \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T,P}$$

D'après le troisième principe, l'entropie molaire standard à 0 K est également nulle : $S_m^0(0 \text{ K}) = 0$

Cela permet de calculer les entropies molaires standard à 25 °C d'après les capacités calorifiques standard $C_{P_m}^\circ$ et les chaleurs latentes standard L_m° .

3.2. Grandeurs de réaction

• **Avancement d'une réaction ξ** : à partir de l'équation-bilan d'une réaction, on définit l'avancement ξ de la réaction par la relation :

$$\xi_{(t)} = \frac{n_{i(t)} - n_{i(0)}}{\nu_i} \quad \text{et} \quad n_{i(t)} = n_{i(0)} + \nu_i \cdot \xi_{(t)}$$

avec ν_i coefficient stœchiométrique algébrique indiqué dans l'équation-bilan de la réaction pour chaque constituant. Toute évolution élémentaire se traduit par une variation élémentaire :

$$dn_i = \nu_i \cdot d\xi$$

où $d\xi$ est l'avancement élémentaire de réaction.

• **Relations générales des grandeurs de réaction** : la grandeur de réaction $\Delta_r X$ est la dérivée partielle, par rapport à ξ , de la grandeur extensive X , à T et P :

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

Le symbole Δ_r , appelé opérateur de Lewis, correspond à la dérivée partielle par rapport à ξ , à T et P :

$$\Delta_r = \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

La quantité $\Delta_r X$ traduit une propriété instantanée du système. Elle peut être reliée à la grandeur molaire partielle correspondante par l'expression :

$$\Delta_r X = \sum_i \nu_i X_i$$

Dans le cas d'une transformation isotherme et isobare :

$$dX = \Delta_r X d\xi$$

Et pour une transformation élémentaire à T et P constants :

$$\Delta_r X = \left(\frac{dX(T, P)}{d\xi} \right)$$

La grandeur standard de réaction $\Delta_r X^0$ est :

$$\Delta_r X^0 = \sum_i \nu_i X_i^0$$

• **Applications aux fonctions d'états U , H et S**

– Énergie interne de réaction $\Delta_r U$:

$$\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

– Enthalpie de réaction $\Delta_r H$:

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad \text{et} \quad \Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i H_i$$

L'enthalpie de réaction est assimilable dans les cas usuels à l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^0(T)$$

Elle permet de calculer la chaleur de réaction à pression constante :

$$Q_P = \Delta H = \int \Delta_r H d\xi = \xi_f \Delta_r H^0(T)$$

De même à volume constant :

$$Q_V = \Delta U = \int_0^{\xi_f} \Delta_r U d\xi = \xi_f \Delta_r U^0(T)$$

Il existe une relation entre $\Delta_r U^0(T)$ et $\Delta_r H^0(T)$:

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r U^0(T) + RT \Delta_r \nu_{\text{gaz}} \quad \text{avec} \quad \Delta_r \nu_{\text{gaz}} = \sum_i \nu_{i \text{ gaz}}$$

La faible différence entre $\Delta_r U^0(T)$ et $\Delta_r H^0(T)$ correspond au travail de compression ou de refoulement de l'atmosphère pour la réaction standard.

– Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0(T)$. L'enthalpie standard de formation, notée $\Delta_f H^0(T)$, d'une espèce chimique, à une température T , correspond à l'enthalpie standard $\Delta_r H^0(T)$ de la réaction de formation d'une mole de cette espèce chimique, à partir de ses éléments constitutifs, pris dans leur état standard de référence à la température T .

D'après cette définition, $\Delta_f H^0(T)$ d'un corps simple, dans un état standard de référence, est nulle, quelle que soit la température T . Pour les ions en solution, on écrit par convention : $\Delta_f H^0(H_{\text{aq}}^+) = 0$ quelle que soit la température T . Et l'enthalpie de formation des autres ions est déterminée, à partir de celle de l'ion hydronium, par des calculs successifs.

– Expression de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(T)$ à partir de $\Delta_f H^0(T)$.

1^{re} loi de Hess : comme l'équation-bilan d'une réaction est la somme des équation-bilans de formation de chaque espèce chimique, affectées des coefficients stœchiométriques de chaque espèce (méthode des cycles), l'enthalpie standard de cette réaction à T est égale à :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T)$$

Loi de Kirchhoff : la variation de $\Delta_r H^0(T)$ avec la température suit la relation :

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \Delta_r C_P^0 = \sum_i \nu_i C_{Pm_i}^0$$

soit :

$$\Delta_r H^0(T_2) - \Delta_r H^0(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P^0 dT$$

Dans le cas où $\Delta_r C_p^0 \approx 0$, $\Delta_r H^0(T)$ est indépendant de la température ; ce modèle est connu sous le nom de **modèle d'Ellingham**.

– Enthalpie standard de dissociation de liaison $\Delta_{\text{dis}} H^0(T)$. Lors de la dissociation de la molécule A-B selon l'équation-bilan, $A-B(g) = A(g) + B(g)$, l'énergie de dissociation de la molécule A-B (D_{A-B}) correspond à l'énergie interne de cette réaction supposée se produire à 0 K :

$$D_{A-B} = \Delta_{\text{dis}} U^0(0 \text{ K})$$

D_{A-B} est une grandeur positive. Comme à 0 K, $\Delta_r U^0$ et $\Delta_r H^0$ sont confondus, l'enthalpie standard de dissociation de la liaison A-B, à la température T , est égale à l'énergie de dissociation :

$$D_{A-B} \approx \Delta_{\text{dis}} H^0(T)$$

Par un nouveau type de cycles consistant à dissocier les réactifs en leurs atomes gazeux et à reconstituer les produits à partir de leurs atomes gazeux, l'enthalpie standard de réaction peut être calculée en appliquant la 2^e loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = - \sum_i k_i D_i$$

avec k_i nombre algébrique correspondant au nombre de liaisons de type i (k_i négatif pour les réactifs et positif pour les produits).

– Enthalpie standard d'ionisation $\Delta_{\text{ion}} H^0(T)$. L'enthalpie standard d'ionisation $\Delta_{\text{ion}} H^0(T)$ correspond à l'énergie interne standard de la réaction, à 0 K, $\Delta_{\text{ion}} U^0$ (appelée aussi énergie d'ionisation et notée E_i) du processus d'ionisation :



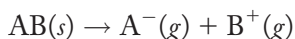
$$\Delta_{\text{ion}} H^0(T) \approx \Delta_{\text{ion}} U^0(0 \text{ K})$$

– Enthalpie standard d'attachement électronique $\Delta_{\text{att}} H^0(T)$: l'enthalpie standard d'attachement électronique $\Delta_{\text{att}} H^0(T)$ est égale à l'énergie interne standard à 0 K du processus :



Par définition, l'affinité électronique d'une espèce est de signe opposé à l'énergie interne standard de la réaction d'attachement électronique transformant l'espèce M en anion M^- .

– Énergie réticulaire d'un cristal ionique E_{ret} . L'énergie réticulaire d'un cristal ionique est égale à l'énergie interne standard à 0 K de la réaction de dissociation du cristal ionique en ions gazeux :



Comme il est possible de confondre, à 0 K, $\Delta_r U^0$ et $\Delta_r H^0(T)$, l'énergie réticulaire d'un cristal ionique est égale à :

$$\Delta_r H^0(T) = E_{\text{ret}}$$

– Entropie de réaction $\Delta_r S$. L'entropie d'une réaction est définie par la relation :

$$\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i S_i$$

avec S_i entropie molaire partielle du constituant. Pour une transformation isotherme et isobare $dS = \Delta_r S d\xi$. D'après la loi de Hess, l'entropie standard de réaction peut s'exprimer en fonction des entropies molaires standard des différentes espèces chimiques de la réaction :

$$\Delta_r S^0(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^0(T)$$

La variation de $\Delta_r S^0(T)$ avec la température suit la loi de Kirchhoff :

$$\frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r C_P^0}{T}$$

– Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$. L'enthalpie libre de réaction est égale à :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

L'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0(T)$ peut s'exprimer en fonction de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$$

L'enthalpie standard de réaction prend des valeurs positives comme négatives. Une réaction se fait spontanément si la variation d'enthalpie libre réelle du système ΔG_{syst} (en tenant compte de paramètres réels : pression totale, composition...) est négative, soit :

$$\Delta G_{\text{syst}} < 0$$

L'état d'équilibre d'un système est défini par l'expression :

$$\left(\frac{\partial G_{\text{syst}}}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 0$$

La variation de $\Delta_r G^0(T)$ avec la température suit les relations de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -\Delta_r S^0(T) \quad \text{et} \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}$$

4. LE POTENTIEL CHIMIQUE

4.1. Définition du potentiel chimique

Le **potentiel chimique** du constituant I_i dans un système monophasé ou polyphasé d'enthalpie libre G est égal à l'enthalpie libre molaire partielle G_i :

$$\mu_i = G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Le potentiel chimique est une grandeur intensive ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) qui dépend de T , P et de la composition du système. Pour l'enthalpie libre, l'identité d'Euler s'écrit :

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

4.2. Relation de Gibbs-Duhem

Au cours d'une transformation élémentaire d'un système ouvert, la variation de l'enthalpie libre a pour expression :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Le dernier terme traduit l'évolution de la composition du système. En utilisant l'identité d'Euler, il est possible d'écrire $dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$. La **relation de Gibbs-Duhem** est déduite des deux expressions précédentes :

$$\sum_i n_i d\mu_i = -SdT + VdP$$

Pour une transformation à température et pression constantes, la relation précédente devient $\sum_i n_i d\mu_i = 0$ et $\sum_i x_i d\mu_i = 0$ avec $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$ donc :

$$dG(T, P) = \sum_i \mu_i dn_i$$

4.3. Variation du potentiel chimique

Les variations du potentiel chimique en fonction de la température et de la pression sont les suivantes :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S_i \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V_i$$

où S_i est l'entropie molaire partielle et V_i est le volume molaire partiel.

Remarque : dans le cas d'un corps pur, le potentiel chimique noté μ^* est $\mu^*(T, P) = G_m(T, P)$. μ^* potentiel chimique propre est égal au potentiel chimique du corps pur G_m enthalpie libre molaire. D'où

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_P = -S_m \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = V_m$$

avec S_m entropie molaire et V_m volume molaire.

4.4. Expressions du potentiel chimique

De manière générale, le potentiel chimique peut s'exprimer sous la forme :

$$\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^0(T) + RT \ln r$$

avec $\mu_i^0(T)$ potentiel chimique standard du constituant à la température T .

• Cas d'un constituant gazeux

– Gaz parfait pur :

$$\mu^*(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad r = \frac{P}{P^0} \quad \text{avec} \quad P^0 = 1 \text{ bar.}$$

– Gaz parfait dans un mélange :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0} \quad r = \frac{P_i}{P^0}$$

où P_i est la pression partielle.

– Gaz réel pur ou en mélange :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{f_i}{P^0} \right) \quad r = \frac{\Phi_i P_i}{P^0} = \frac{f_i}{P^0} \quad \text{et} \quad \Phi_i = \frac{f_i}{P_i}$$

Φ_i est le facteur (ou coefficient) de fugacité.

L'écart à l'idéalité du comportement d'un gaz réel par rapport au gaz parfait est dû à des interactions entre molécules se traduisant par la fugacité f_i .

• Cas d'un constituant en phase condensée

– Mélange liquide ou solide idéal :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad r = x_i$$

– Mélange liquide ou solide non idéal :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i$$

où a_i est l'activité du constituant i dans le mélange.

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad a_i = \gamma_i x_i$$

avec $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$ pour un constituant pur. γ_i est le facteur (ou coefficient) d'activité.

• **Cas particulier d'une solution aqueuse**

– Solution aqueuse diluée idéale pour le soluté :

$$\mu_i(T, P, C_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln \frac{C_i}{C^0} \quad a_i = \frac{C_i}{C^0}$$

où $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ correspondant à l'état standard pour le soluté sous $P^0 = 1 \text{ bar}$ et C_i la concentration molaire.

– Solution aqueuse diluée non idéale pour le soluté :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln(\gamma_i \frac{C_i}{C^0}) \quad a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^0} \quad \text{avec} \quad \lim_{C_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1$$

pour un soluté infiniment dilué dans une solution aqueuse.

5. LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

5.1. Affinité chimique

L'affinité chimique A a été définie par De Donder à partir de la relation :

$$A(T, P, \xi) = -\Delta_r G = -\sum_i \nu_i \mu_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

De même, l'affinité chimique standard a pour expression :

$$A^0(T) = -\Delta_r G^0(T) = -\sum_i \nu_i \mu_i^0(T)$$

À partir de la relation $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$ l'expression suivante est établie :

$$dG = -SdT + VdP - Ad\xi$$

où le terme $(-Ad\xi)$ est le terme supplémentaire dû à la réaction chimique. Il correspond à la production d'entropie : $Ad\xi = T\delta_i S$.

5.2. Évolution d'un équilibre

Un système fermé qui est le siège d'une réaction chimique a pour équation bilan :

$$\sum_i \nu_i \cdot i = 0,$$

avec ν_i coefficient stœchiométrique algébrique ($\nu_i > 0$ pour produit et $\nu_i < 0$ pour réactif).

À tout instant, il est possible d'écrire :

$$G = \sum_i n_i(\xi) \mu_i(\xi)$$

avec les quantités de matière et les potentiels chimiques exprimés en fonction de l'avancement. Lorsque le système évolue à T et P constants, la variation d'enthalpie libre a pour expression :

$$dG[T, P] = \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{et} \quad dn_i = \nu_i d\xi$$

d'où

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = \Delta_r G d\xi$$

Pour un tel système, l'enthalpie libre de réaction est égale à $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$ d'où :

$$dG_{T,P} = \Delta_r G d\xi$$

L'évolution spontanée d'un système physico-chimique à T et P se produit si :

$$dG[T, P] \leq 0$$

c'est-à-dire si

$$\sum_i \mu_i \nu_i \leq 0 \quad \text{ou} \quad \Delta_r G d\xi \leq 0 \quad \text{ou} \quad A d\xi > 0$$

Par conséquent, le transfert de matière entre phases se produit dans le sens des potentiels chimiques décroissants. Le sens d'évolution de la transformation dépend du signe de $d\xi$:

$$d\xi > 0 \Rightarrow A > 0 \text{ sens réactifs } \xrightarrow{1} \text{ produits}$$

$$d\xi < 0 \Rightarrow A < 0 \text{ sens réactifs } \xleftarrow{2} \text{ produits}$$

Lorsque le système est à l'équilibre :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G = 0 \quad \text{où} \quad A = 0$$

À l'équilibre, le potentiel chimique d'un constituant est le même dans toutes les phases où il est présent.

5.3. Relation de Guldberg-Waage et constante d'équilibre

– **Quotient de réaction.** Dans le cas d'un mélange condensé idéal, l'enthalpie libre au cours d'une évolution s'écrit :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q \quad \text{avec} \quad \Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T)$$

Q quotient de réaction est donc $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$.

– Constante d'équilibre thermodynamique. À l'équilibre, $\Delta_r G = 0$ donc :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q = 0$$

En posant $Q = K^0(T)$ où $K^0(T)$ est la constante d'équilibre thermodynamique, la relation précédente devient :

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0(T)$$

d'où

$$K^0(T) = \exp \left[-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT} \right]$$

Ce qui permet d'établir la loi d'action de masse, dite relation de Guldberg et Waage :

$$K^0(T) = \prod_i a_i^{v_i}$$

Les valeurs de $K^0(T)$ sont calculées à l'aide des tables thermodynamiques :

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_i v_i \Delta_f G_i^0(T) = -RT \ln K^0(T)$$

– Relation entre l'affinité et la constante d'équilibre thermodynamique. L'affinité chimique standard s'écrit :

$$A^0(T) = -\Delta_r G^0(T) = -\sum_i v_i \mu_i^0(T) \quad \text{et} \quad A^0(T) = RT \ln K^0(T)$$

L'affinité a donc pour expression :

$$A = A^0(T) - RT \ln Q = RT \ln \frac{K^0(T)}{Q}$$

– Variation de $K^0(T)$ avec la température. À partir de

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T) = -RT \ln K^0(T)$$

et de la relation de Gibbs-Duhem, la loi de van't Hoff est établie :

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$$

Pour une réaction exothermique ($\Delta_r H^0 < 0$), $K^0(T)$ diminue lorsque la température croît. Pour une réaction endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$), $K^0(T)$ augmente lorsque la température croît.

– Température d'inversion. La température d'inversion T_i est la température pour laquelle :

$$\ln K^0(T_i) = 0 \quad \text{et} \quad K^0(T_i) = 1$$

– Sens de la réaction thermodynamiquement favorisée. Si $\Delta_r G^0(T) \ll 0$, la constante d'équilibre thermodynamique $K^0(T)$ est très grande, ce qui favorise une réaction quasi-totale dans le sens réactifs $\xrightarrow{1}$ produits. Si $\Delta_r G^0(T) \gg 0$, la constante d'équilibre thermodynamique $K^0(T) \ll 1$, ce qui favorise une réaction quasi totale dans le sens réactifs $\xleftarrow{2}$ produits. Si $\Delta_r G^0(T)$ est proche de 0, la réaction est équilibrée.

5.4. Composition du système à l'équilibre

La composition du système à l'équilibre est déterminée à partir des paramètres suivant.

- L'avancement ξ (en mole) :

$$n_{i(\text{eq})} = n_{i(0)} + \nu_i \xi$$

- Le taux de conversion $\tau = \frac{\text{quantité de } i \text{ ayant réagi}}{\text{quantité initiale}}$ ou $\tau = \frac{n_B(\xi)}{n_B(0)}$. τ est un paramètre intensif sans dimension.

L'avancement et le taux de conversion sont calculés par rapport au réactif limitant.

- le rendement ρ est le rapport de la quantité de produit obtenu réellement par rapport à la quantité de produit théorique (c'est-à-dire la quantité de produit obtenu si la réaction était totale).

$$\rho = \frac{\text{quantité réelle de produit obtenu à l'équilibre}}{\text{quantité théorique de produit obtenu par disparition du réactif limitant}}$$

$$\text{ou } \rho = \frac{\xi_e}{\xi_{\text{max}}}$$

6. VARIANCE ET DÉPLACEMENT D'ÉQUILIBRE

6.1. Variance

Les **variables intensives** utilisées pour décrire un système physico-chimique sont de deux types :

- variables physiques : P , T ;
- variables de composition : fractions molaires x_i , concentrations c_i en solution, pression partielles p_i en phase gazeuse.

Un **facteur d'équilibre** est toute variable intensive dont la variation entraîne une évolution de l'équilibre.

Remarque : si la réaction est athermique, T est sans influence. Si la réaction se fait à quantité gazeuse constante $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} = 0$, P est sans influence.

Variance : La **variance** ν correspond au nombre de variables intensives indépendantes que l'expérimentateur doit choisir pour déterminer totalement l'état d'équilibre du système.

Théorème de Gibbs (ou règle des phases) : Le théorème de Gibbs permet de calculer la variance d'un système selon la formule :

$$\nu = C + 2 - \phi \text{ avec } C = N - R$$

C : nombre de constituants physico-chimiques indépendants du système ; **N :** nombre de constituants présents ; **R :** nombre d'équilibres chimiques indépendants les reliant ; **2 :** variables du milieu T et P ; **ϕ :** nombre de phases.

Nombre de degrés de liberté : lorsque des conditions physiques particulières (par exemple : la pression) sont imposées au système, le nombre de variables intensives indépendantes est alors diminué. De même, il peut y avoir des conditions particulières au système qui entraînent des relations supplémentaires entre les variables intensives (par exemple : réactifs introduits en quantités stœchiométriques). Au final, le nombre de variables intensives réellement indépendantes que l'expérimentateur peut fixer est inférieur à la variance calculée par le théorème de Gibbs. Ce nombre effectif de variables intensives est appelé degré de liberté L et défini par la relation :

$$L = v - K \text{ avec } K \text{ le nombre de contraintes}$$

La variance est donc le nombre de degré de liberté lorsque aucune contrainte n'est imposée au système, c'est-à-dire le nombre de degré de liberté maximal.

6.2. Déplacements d'équilibre

Loi de modération (Principe de Le Châtelier) : Toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne une évolution vers un nouvel état d'équilibre, et l'évolution s'effectue dans le sens opposé aux causes qui lui ont donné naissance, c'est-à-dire que le sens d'évolution modère les effets.

Influence de T ou loi de Van't Hoff : d'après la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$$

Une élévation de T entraîne une évolution du système dans le sens endothermique $\Delta_r H^0 > 0$. Une diminution de T entraîne une évolution du système dans le sens exothermique $\Delta_r H^0 < 0$. Par contre pour une réaction athermique, $\Delta_r H^0 = 0$, T est sans influence sur l'équilibre du système.

Influence de P ou loi de Le Châtelier : d'après la relation :

$$K^0(T) = \prod_i a_i^{v_i} = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{v_i} = \prod_i x_i^{v_i} \left(\frac{P_T}{P^0} \right)^{\Delta v}$$

Une élévation de P provoque une évolution du système dans le sens de la diminution de la quantité de matière de gaz (nombre de moles gazeuses) $\Delta n_{\text{gaz}} < 0$. Une diminution de P provoque une évolution du système dans le sens de l'accroissement de la quantité de matière de gaz (nombre de moles gazeuses) $\Delta n_{\text{gaz}} > 0$. Par contre si $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$, la pression est sans influence sur l'équilibre du système.

Influence de l'ajout d'un constituant inactif : un constituant inactif ou inerte est un constituant qui n'intervient pas dans l'équation-bilan de la réaction. En phase condensée, l'ajout d'un constituant inactif à volume constant ou à pression constante ne provoque pas le déplacement de l'équilibre. En phase gazeuse, l'ajout d'un gaz inerte, à volume constant, est sans influence sur l'équilibre d'une réaction. En revanche, l'ajout d'un gaz inerte, à

pression constante, déplace l'équilibre d'une réaction dans le sens d'une augmentation du nombre de moles gazeuses. En solution aqueuse diluée idéale, l'ajout d'un soluté inactif ne provoque pas le déplacement de l'équilibre. Mais la dilution entraîne le déplacement de l'équilibre dans le sens d'une augmentation de la quantité d'espèces dissoutes (ions, molécules).

Influence de l'ajout d'un constituant actif : un constituant actif est un des constituants de l'équation-bilan de la réaction. En phase condensée, l'ajout d'un constituant est sans influence que le constituant soit actif ou inactif. En phase gazeuse, l'ajout d'un gaz actif, à volume constant ou pression constante, entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens de la consommation de ce gaz. En solution aqueuse, l'ajout d'un soluté actif provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens qui le consomme.

7. DIAGRAMME D' ELLINGHAM DES OXYDES

7.1. Approximation d'Ellingham

Pour une réaction chimique donnée, il existe une enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ(T)$, une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ(T)$ et une entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ(T)$. Ces grandeurs sont liées entre elles selon l'expression :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$

Les variations de $\Delta_r H^\circ(T)$ et de $\Delta_r S^\circ(T)$ sont données par les relations de Kirchhoff :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T') + \int_T^{T'} \Delta_r C_p^\circ(T) dT$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T') + \int_T^{T'} \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T} dT$$

L'approximation (ou modèle) d'Ellingham consiste à négliger le second terme (l'intégrale) dans les expressions précédentes. Cela revient à considérer que la valeur de $\Delta_r C_p^\circ(T)$ est nulle. Cette approximation est valable si le domaine de température considéré n'est pas trop étendu et s'il n'y a pas de changement d'état physique des constituants. Ainsi :

$$\left. \begin{array}{l} \Delta_r H^\circ = \text{cte} \\ \Delta_r S^\circ = \text{cte} \end{array} \right\} \text{ indépendants de } T$$

et l'enthalpie libre standard est une fonction affine de la température :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

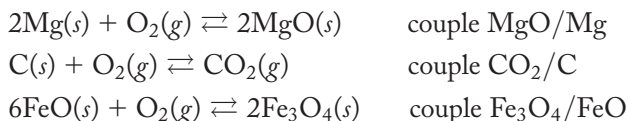
7.2. Diagramme d'Ellingham

Réactions de formation des oxydes : les diagrammes d'Ellingham concernent souvent les réactions d'oxydation par le dioxygène O_2 gazeux selon la forme générale :



On définit ainsi un couple oxydant/réducteur associé.

Exemples :

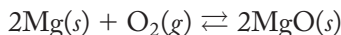


Par convention, on affecte le coefficient stœchiométrique 1 au dioxygène pour toutes les réactions (on utilise parfois par convention le coefficient 1/2).

Définition : Le diagramme d'Ellingham représente les variations linéaires de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T)$, en fonction de la température pour les réactions d'oxydation par le dioxygène gazeux, en se ramenant à une mole de O_2 et en utilisant l'approximation d'Ellingham.

Remarque : le diagramme d'Ellingham peut aussi être tracé pour d'autres types de réactions d'oxydation (par exemple : le dichlore).

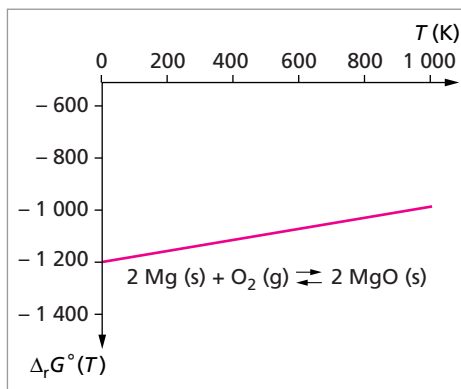
Tracé d'un diagramme : à titre d'exemple, la réaction d'oxydation du magnésium métallique est étudiée :



Données thermodynamiques :

	MgO (s)	Mg (s)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ_{298} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-601,7	0	0
$S^\circ_{298} \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$	26,9	32,7	205

$\Delta_r H^\circ_{298} = -1\,203,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 et $\Delta_r S^\circ_{298} = -216,6 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$
 d'où l'expression de $\Delta_r G^\circ(T)$:
 $\Delta_r G^\circ(T) = -1\,203,4 + 216,6 \cdot 10^{-3} \times T$
 (en kJ.mol⁻¹).

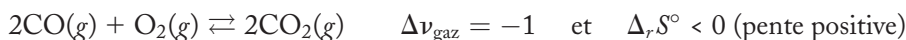
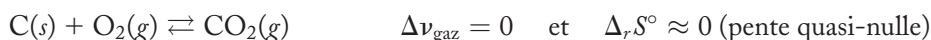
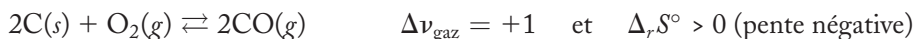


Pente $\Delta_r S^\circ$ des droites : pour la réaction considérée, il y a diminution du nombre de moles gazeuses

$$\Delta \nu_{\text{gaz}} = -1$$

Il y a donc diminution du désordre et en conséquence de l'entropie au cours de la réaction $\Delta_r S^\circ < 0$. La pente de la droite représentant $\Delta_r G^\circ(T)$ est donc positive.

Il y a quelques cas particuliers caractéristiques à connaître, notamment dans les équilibres mettant en jeu le carbone :

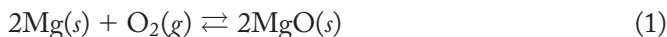


Changement d'état physique d'un constituant : lors du changement d'état physique (fusion ou ébullition) d'un des constituants de l'équilibre, le couple oxydant/réducteur considéré est modifié, de même que les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ correspondantes (changement de pente) ; à la température du changement d'état, il y a continuité de $\Delta_r G^\circ(T)$. Pour l'oxydation du magnésium, on utilise la température de fusion $T_F(\text{Mg}) = 923 \text{ K}$ et la température d'ébullition $T_E(\text{Mg}) = 1378 \text{ K}$:



On définit trois domaines de températures selon l'état physique du magnésium :

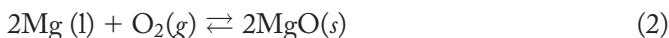
– Domaine 1 ($T < 923 \text{ K}$: déjà étudié) : $\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ - T\Delta_r S_1^\circ$



$$\Delta_r H_1^\circ = -1203,4 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \Delta_r S_1^\circ = -216,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = -1203,4 + 216,6.10^{-3} \times T \text{ en kJ.mol}^{-1}.$$

– Domaine 2 ($923 \text{ K} < T < 1378 \text{ K}$) : $\Delta_r G_2^\circ(T) = \Delta_r H_2^\circ - T\Delta_r S_2^\circ$



obtenu en combinant

(1) : $2\text{Mg}(s) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{MgO}(s)$ avec $\Delta_r H_1^\circ$ et (F) : $\text{Mg}(s) \rightleftharpoons \text{Mg}(l)$ avec $\Delta_r H_F^\circ$

(2) = (1) - 2(F) d'où la relation $\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r H_1^\circ - 2\Delta_r H_F^\circ$ soit $\Delta_r H_2^\circ = -1\,221,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

L'entropie de réaction $\Delta_r S_2^\circ$ se calcule en utilisant la continuité de l'enthalpie libre à la température de fusion :

$$\Delta_r G_1^\circ(T_F) = \Delta_r G_2^\circ(T_F) \quad \text{donc} \quad \Delta_r H_1^\circ - T_F \cdot \Delta_r S_1^\circ = \Delta_r H_2^\circ - T_F \Delta_r S_2^\circ$$

d'où

$$\Delta_r S_2^\circ = \Delta_r S_1^\circ + \frac{\Delta_r H_2^\circ - \Delta_r H_1^\circ}{T_F} \quad \text{ou} \quad \Delta_r S_2^\circ = \Delta_r S_1^\circ - \frac{2\Delta_r H_F^\circ}{T_F}$$

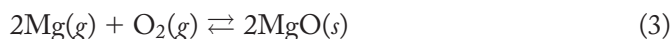
soit

$$\Delta_r S_2^\circ = -236,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

On obtient finalement :

$$\Delta_r G_2^\circ(T) = -1\,221,8 + 236,5 \cdot 10^{-3} \times T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

- Domaine 3 ($T > 1\,378 \text{ K}$) $\Delta_r G_3^\circ(T) = \Delta_r H_3^\circ - T\Delta_r S_3^\circ$:



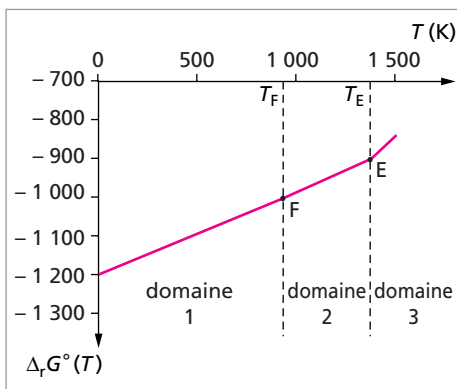
Comme précédemment on calcule $\Delta_r H_3^\circ$ et $\Delta_r S_3^\circ$, avec les formules :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_3^\circ &= \Delta_r H_2^\circ - 2\Delta_r H_E^\circ \\ &= -1\,485,4 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} \Delta_r S_3^\circ &= \Delta_r S_2^\circ - \frac{2\Delta_r H_E^\circ}{T_E} \\ &= -427,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}, \end{aligned}$$

soit



$$\Delta_r G_3^\circ(T) = -1\,485,4 + 427,8 \cdot 10^{-3} \times T \text{ en kJ.mol}^{-1}$$

Le diagramme complet est tracé ci-dessus.

Utilisation du diagramme

• Stabilité du métal et de l'oxyde en fonction de la pression : en général, un équilibre a pour équation-bilan



Il y a équilibre lorsque les trois espèces chimiques coexistent M, O_2 et MO_2 . Un tel système est monovariant $\nu = 1$. On a trois paramètres intensifs T , P et p_{O_2} , avec deux

relations entre eux :

$$K^\circ(T) = \frac{1}{\frac{P_{O_2}}{P^\circ}} \text{ et } P = p_{O_2}.$$

La donnée d'un de ces paramètres définit les deux autres. On peut déterminer graphiquement sur le diagramme d'Ellingham la température d'équilibre T_{eq} à la pression (p_{O_2})_{eq} donnée.

$$\text{D'après } \Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{1}{\frac{P_{O_2}}{P^\circ}} \right) = \Delta_r G^\circ(T) - RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right)$$

$$\text{à l'équilibre } \Delta_r G(T) = 0 \text{ soit } \Delta_r G^\circ(T_{\text{eq}}) = RT \ln \left(\frac{P_{O_2}^{\text{eq}}}{P^\circ} \right).$$

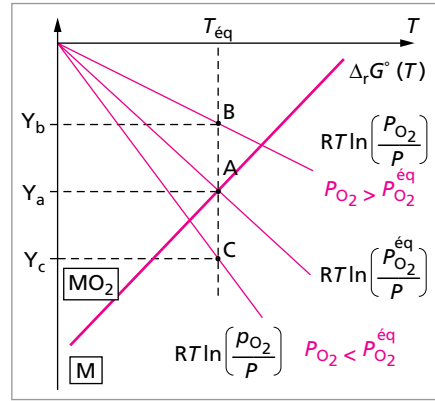
Sur la figure ci-contre, la droite

$$RT \ln \left(\frac{P_{O_2}^{\text{eq}}}{P^\circ} \right)$$

est tracée en fonction de T et le point d'intersection (point A) de cette droite avec la droite d'Ellingham $\Delta_r G^\circ(T)$ détermine la valeur de T_{eq} .

– Si $P_{O_2} > p_{O_2}^{\text{eq}}$ à la température d'équilibre, on trace une nouvelle droite

$$RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right)$$



au-dessus de la précédente. Le point figuratif à cette température est le point B, d'ordonnée

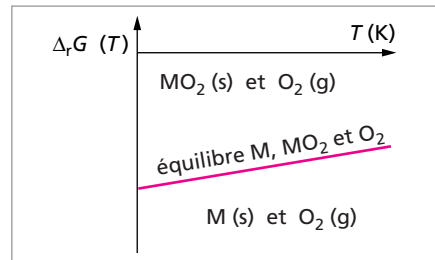
$$Y_b = RT_{\text{eq}} \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right).$$

On remarque que $Y_b > \Delta_r G^\circ(T_{\text{eq}})$; par ailleurs

$$\Delta_r G(T_{\text{eq}}) = \Delta_r G^\circ(T_{\text{eq}}) - RT_{\text{eq}} \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right) = Y_a - Y_b$$

comme B est situé au-dessus de A, $Y_b > Y_a$, l'enthalpie libre $\Delta_r G(T_{\text{eq}}) < 0$.

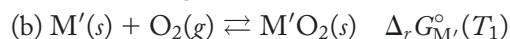
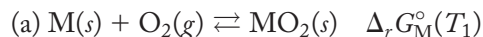
Le système évolue dans le sens de l'oxydation du métal M en oxyde MO_2 qui est l'espèce stable dans cette partie du diagramme. On aurait pu retrouver ce résultat avec la loi de Le Châtelier : comme $P_{O_2} > p_{O_2}^{\text{eq}}$, le système évolue de manière à diminuer la pression en dioxygène.



– Si $P_{O_2} < p_{O_2}^{eq}$, le point figuratif est le point C sur le graphe situé au-dessous du point A. L'enthalpie $\Delta_r G(T_{eq}) = Y_a - Y_c > 0$, donc l'évolution du système est l'inverse de précédemment $MO_2 \rightarrow M$.

• Comparaison de deux couples oxyde/métal (sens de la réaction) : deux couples MO_2/M et $M'O_2/M'$ sont représentés sur le même diagramme d'Ellingham ci-contre.

À la température T_1 donnée, les deux équilibres



Soit la réaction entre l'oxyde MO_2 et le métal M' :



La réaction (c) est obtenue par combinaison des deux équilibres (a) et (b) :

$$(c) = (b) - (a) \quad \text{donc} \quad \Delta_r G^\circ(T_1) = \Delta_r G_{M'}^\circ(T_1) - \Delta_r G_M^\circ(T_1).$$

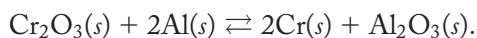
On lit sur le graphe que $\Delta_r G_{M'}^\circ(T_1) < \Delta_r G_M^\circ(T_1)$. Cela est toujours vrai quelle que soit T , puisque la droite $\Delta_r G_{M'}^\circ$ est au-dessous de $\Delta_r G_M^\circ$. Par conséquent l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ(T_1) < 0$, la réaction (c) s'effectue bien dans le sens de la réduction de l'oxyde MO_2 avec obtention de $M(s)$.

Cela peut se généraliser à tous les couples oxyde/métal dont la réactivité est prévue suivant leur position relative sur le diagramme d'Ellingham complet.

En conclusion, le métal M' du couple d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ le plus bas réduit l'oxyde MO_2 d'un couple de $\Delta_r G^\circ$ plus élevé. Cette réaction a lieu jusqu'à disparition du métal M' ou de l'oxyde MO_2 (espèce en défaut). Le métal M' est plus réducteur que le métal M .

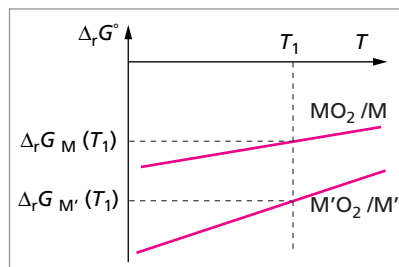
Sur un diagramme complet représentant un grand nombre de couples oxydant/réducteur, les métaux les plus réducteurs (Ca, Mg, Al) seront situés en bas du diagramme. Ils sont peu stables et se trouvent essentiellement sous forme d'oxydes. À l'opposé, les métaux nobles (Ag, Pt, Au) qui sont peu oxydables seront situés en haut du diagramme. Ces métaux sont stables dans les conditions habituelles. Il est possible de déduire d'un tel diagramme les réactions réalisables entre un métal donné et les oxydes métalliques dont la droite $\Delta_r G^\circ(T)$ est située au-dessus.

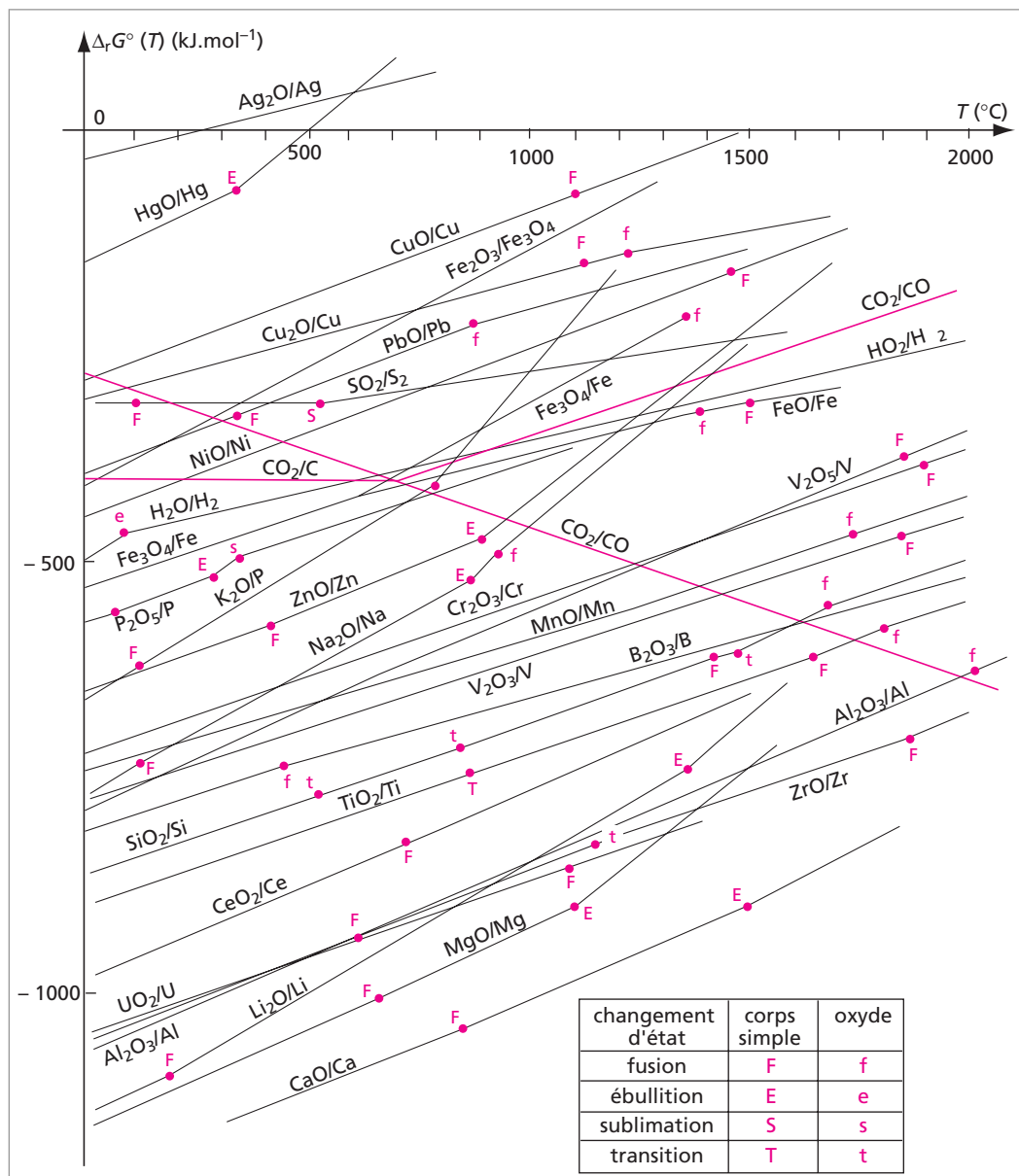
Exemple : la droite du couple Cr_2O_3/Cr se situe au-dessus de celle du couple Al_2O_3/Al ; on peut préparer du chrome métallique par réduction de son oxyde en présence d'aluminium solide :



C'est une réaction d'aluminothermie.

Beaucoup de métaux sont préparés de cette manière : Fe_2O_3 réduit par C, SiO_2 réduit par Mg ou C, MnO_2 réduit par Al...





7.3. Équilibre entre le carbone et ses oxydes. Équilibre de Boudouard

L'équilibre de Boudouard s'écrit : $\text{C}(s) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(g)$

Données thermodynamiques :

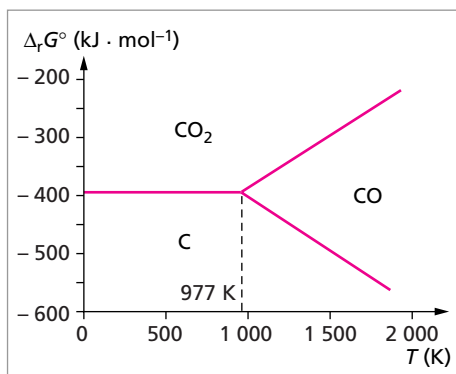
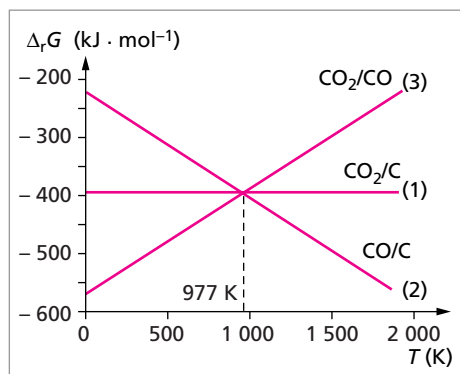
	C (s)	CO (g)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	-110,59	-393,68	0
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	5,69	197,99	213,73	205,1

• Diagramme d'Ellingham du carbone

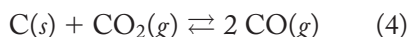
Les réactions de formation des oxydes sont (enthalpies libres standard en kJ.mol⁻¹) :



On déduit du diagramme d'Ellingham à gauche, les domaines d'existence des différentes espèces C, CO et CO₂, pour aboutir au diagramme simplifié à droite. On observe sur ce diagramme que le monoxyde de carbone CO n'existe qu'à température supérieure à 977 K. En dessous, il y a dismutation en C et CO₂ selon l'équilibre de Boudouard.



• Équilibre de Boudouard



L'équilibre de Boudouard se déduit simplement des deux équilibres (1) et (3) vus précédemment selon la relation (4) = (1) - (3). Toutes ses grandeurs thermodynamiques sont donc déterminées à partir des calculs déjà réalisés.

Étude thermodynamique : l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction est $\Delta_r G_4^\circ(T) = 172,5 - 176,56.10^{-3} \times T$

L'enthalpie standard est positive $\Delta_r H_4^\circ = 172,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ donc une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens de la formation de CO : le monoxyde de carbone est stable à haute température.

L'entropie standard de la réaction est positive $\Delta_r S_4^\circ = 176,56 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; en effet, la réaction se produit avec $\Delta \nu^{\text{gaz}} = +1$ soit une augmentation du désordre. Une augmentation de la pression déplace donc l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de mole gazeuse soit dans le sens de la dismutation de CO.

Le calcul de la variance à l'aide de la formule de Gibbs donne $\nu = (3 - 1) + 2 - 2 = 2$; le système est divariant. Le système est défini en fixant les valeurs de la pression et de la température. Les paramètres de composition p_{CO} et p_{CO_2} sont obtenus à partir des relations :

$$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = P \quad (\text{a}) \quad \text{et} \quad K^\circ(T) = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{P^\circ}\right)^2}{\frac{p_{\text{CO}_2}}{P^\circ}} \quad (\text{b})$$

À partir de l'expression de $\Delta_r G_4^\circ(T)$, on obtient :

$$\ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r G_4^\circ(T)}{RT} = -\frac{20\,746}{T} + 21,23$$

Composition du système : en combinant les relations (a) et (b) la fraction molaire en monoxyde de carbone, x_{CO} , est exprimée en fonction de P et $K^\circ(T)$.

$$\begin{cases} p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = P \\ K^\circ(T) = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} \cdot P^\circ} \end{cases}$$

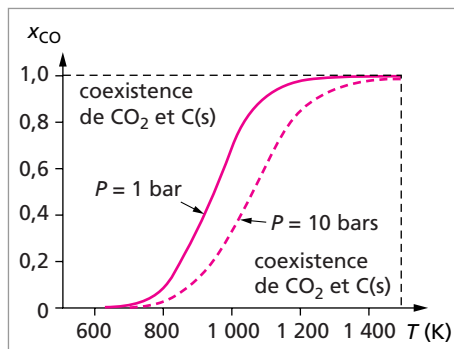
En posant $x_{\text{CO}} = \frac{p_{\text{CO}}}{P}$ et $x_{\text{CO}_2} = 1 - x_{\text{CO}}$ et en remplaçant dans (b) :

$$K^\circ(T) = \frac{x_{\text{CO}}^2 P}{(1 - x_{\text{CO}}) \cdot P^\circ}$$

Soit l'équation à résoudre $\frac{x_{\text{CO}}^2}{(1 - x_{\text{CO}})} = \frac{P^\circ}{P} K^\circ(T)$ qui a pour solution

$$x_{\text{CO}} = \frac{p_{\text{CO}}}{P} = \frac{K^\circ(T)P^\circ}{2P} \left(\sqrt{1 + \frac{4P}{P^\circ K^\circ(T)}} - 1 \right)$$

L'évolution de x_{CO} en fonction de T est tracée ci-contre pour deux valeurs de P (1 et 10 bars). On retrouve que CO est stable à haute température, et qu'une augmentation de la pression restreint sa zone d'existence donc favorise la formation de CO_2 et C(s) .



7.4. Chimie du fer et de ses oxydes

• Les oxydes du fer

Le fer combiné est essentiellement sous deux degrés d'oxydation (sauf cas particuliers), au degré II et au degré III, dans les oxydes suivants : Fe_2O_3 (oxyde de fer III, hématite), Fe_3O_4 (oxyde mixte de fer II et de fer III, ou $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, magnétite) et FeO (oxyde de fer II, wüstite)

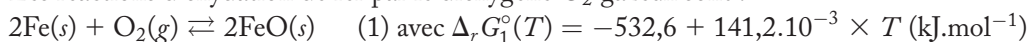
L'hématite (Fe_2O_3), la magnétite (Fe_3O_4), oxyde magnétique, sont des oxydes naturels. La wüstite est un oxyde métastable dans les conditions normales. On peut également évoquer sa non-stœchiométrie (lacunes d'oxygène) d'où une formule plutôt de type FeO_{1-x} .

• Diagramme d'Ellingham des oxydes du fer

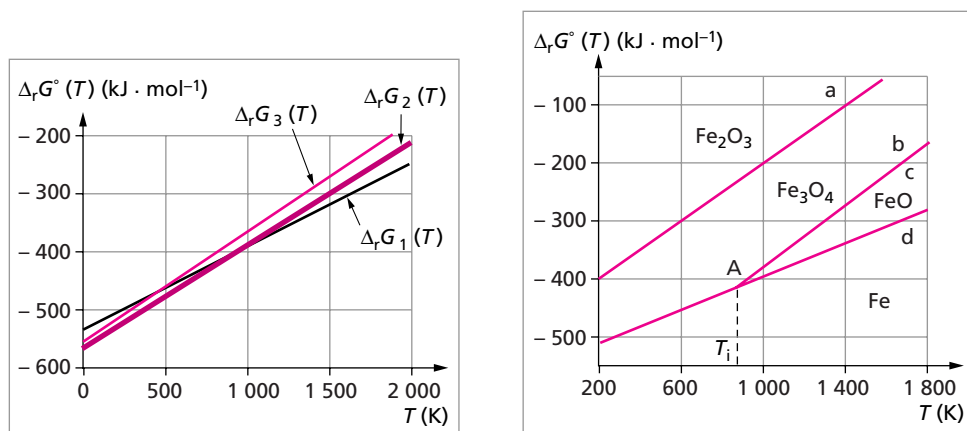
Données thermodynamiques :

	F (s)	FeO (s)	Fe_3O_4 (s)	Fe_2O_3 (s)	O_2 (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	-266,3	-1 119,8	-821,37	0
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	27,3	59,22	146,3	89,87	205,1

Les réactions d'oxydation de fer par le dioxygène O_2 gazeux sont :

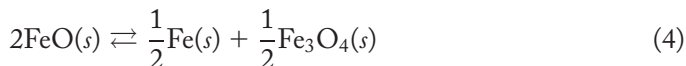


D'après les expressions des enthalpies libres standard correspondantes, le diagramme d'Ellingham est représenté ci-dessous



Tous ces équilibres sont monovariants $v = (3 - 1) + 2 - 3$. Trois constituants reliés par 1 équilibre, 3 phases (2 solides et 1 gaz). Sur les droites d'équilibres coexistent les deux espèces solides (fer + oxyde de fer), au-dessus c'est l'oxyde qui est stable et en-dessous c'est le fer. Il apparaît des zones de stabilité déduites des équilibres précédents : zone a (Fe_2O_3) ; zone b (Fe_3O_4) ; zone c (FeO) ; zone d (Fe).

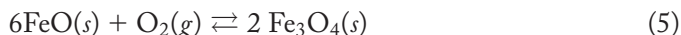
Stabilité de FeO, étude des équilibres (1) et (2) : Les deux droites représentatives de $\Delta_r G_1^\circ(T)$ et $\Delta_r G_2^\circ(T)$ se coupent au point A ou coexistent les trois espèces selon l'équilibre :



avec $\Delta_r G_4^\circ(T) = \Delta_r G_2^\circ(T) - \Delta_r G_1^\circ(T)$

Le point A est un invariant, variance nulle ($v = 3 - 1 + 1 - 3 = 0$). Il correspond à la température :

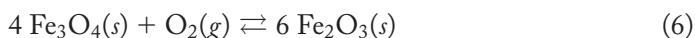
$T_i = 863 \text{ K}$. Pour $T > T_i$, FeO est stable, l'équilibre pris en compte est :



avec $\Delta_r G_5^\circ(T) = -641,8 + 267,6 \cdot 10^{-3} \times T$

Pour $T < T_i$, FeO se dismute en Fe et Fe_3O_4 , seul l'équilibre (2) est considéré dans ce domaine de température (expérimentalement, la température du point triple est de 570°C).

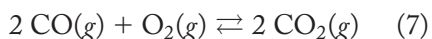
Stabilité de Fe_2O_3 : les zones d'existence de Fe_2O_3 et de Fe n'ont pas de frontière commune. On donc étudier l'équilibre :



avec $\Delta_r G_6^\circ(T) = -449,2 + 251,1 \cdot 10^{-3} \times T$

• Réduction des oxydes de fer par le monoxyde de carbone : équilibres de Chaudron

Lors de l'élaboration du fer dans les haut-fourneaux, les différents oxydes successifs sont réduits par le monoxyde de carbone. Il convient donc de prendre en compte la position relative du couple CO_2/CO représenté ci-contre

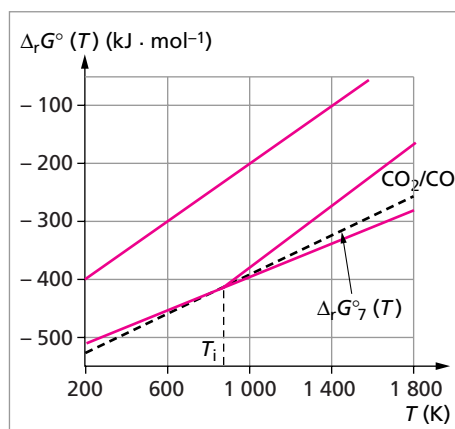


avec $\Delta_r G_7^\circ(T) = -565,4 + 173,6 \cdot 10^{-3} \times T$

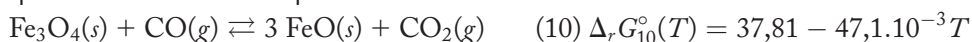
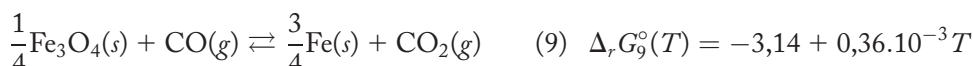
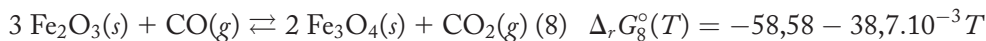
Pour $T < T_i$: réduction en deux étapes

(1) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ et (2) $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$

Pour $T > T_i$: réduction en trois étapes, appelées équilibres de Chaudron :



Réactions de réduction :



Pour tous ces équilibres, la constante

$$K^\circ(T) = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \quad \text{et} \quad \ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ(T)}{R}$$

La variance est $v = 4 - 1 + 2 - 3 = 2$. Cependant comme $\Delta v_{\text{gaz}} = 0$, la pression n'est pas un facteur d'équilibre. Le nombre de degré de liberté est égal à 1. Tous ces systèmes sont monovariants.

Réduction de Fe_2O_3 : quelle que soit la température, $\Delta_r G_8^\circ(T)$ est très inférieur à 0. La réduction est totale. Par exemple à 500 K, $\Delta_r G_8^\circ(T) = -77,93 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $K_8^\circ(500 \text{ K}) = 1,4.10^8$

Réduction de Fe_3O_4 : pour $T < T_i$, on considère l'équilibre (9) : $\ln K_9^\circ = \frac{377,6}{T} - 4,3.10^{-2}$ et $\Delta_r H_9^\circ = -3,14 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La réaction est donc favorisée par une diminution de la température. Pour $T > T_i$, on considère l'équilibre (10) : $\ln K_{10}^\circ = -\frac{4547,2}{T} + 5,66$ et $\Delta_r H_{10}^\circ = 37,81 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

La réaction est favorisée par une augmentation de la température.

Réduction de FeO : pour $T > T_i$, après la réduction de Fe_3O_4 , se produit celle de FeO selon la réaction (11) :

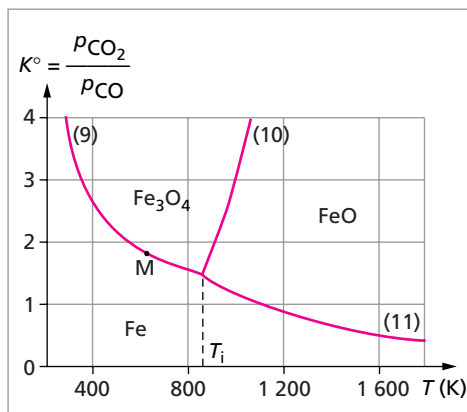
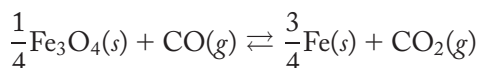
$$\ln K_{11}^\circ = \frac{2019,2}{T} - 1,95 \quad \text{et} \quad \Delta_r H_{11}^\circ = -16,79 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La réaction est favorisée par une diminution de la température.

• Diagramme de Chaudron

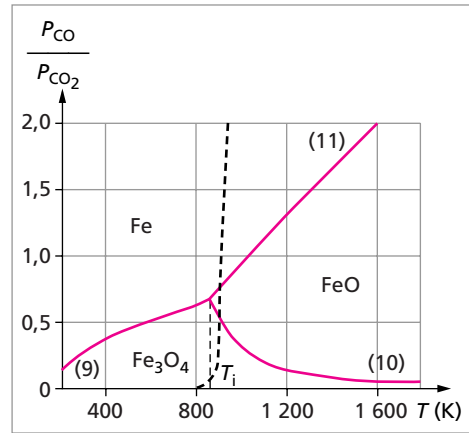
Le diagramme de Chaudron est la représentation de K° , $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$, en fonction de la température pour les trois équilibres 9, 10 et 11.

Les solides sont en équilibre uniquement sur les courbes. On déduit, des données thermodynamiques, les zones d'existence d'un solide seul. Par exemple, le point M préfigure un équilibre possible :



Si on augmente la température, il y a rupture d'équilibre dans le sens de la formation de Fe_3O_4 , puisque $\Delta_r H_9^\circ$ est négatif. Il y a ainsi les trois zones d'existence de Fe_3O_4 , FeO et Fe .

Remarques : la constante de réduction de Fe_2O_3 n'apparaît pas sur ce diagramme. Cela est due à l'échelle imposée par les trois autres équilibres qui la rend invisible sur le diagramme de la figure page précédente. On peut également représenter $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} = f(T)$ (ci-contre) ou $\frac{P_{\text{CO}}}{P_T} = f(T)$.



L'équilibre de Boudouard (12) est reporté en pointillé sur le diagramme de Chaudron. Le domaine de stabilité de CO correspond bien à des températures supérieures au point triple. La réduction des oxydes de fer se produira bien suivant le mécanisme en trois étapes 1, 2' et 3', dans ce domaine de températures. Ce sont les conditions rencontrées industriellement dans les haut-fourneaux (voir chapitre sur la chimie industrielle : métallurgie du fer).

8. DIAGRAMME D'ÉTAT D'UN CORPS PUR. DIAGRAMMES BINAIRES LIQUIDE-VAPEUR ET SOLIDE-LIQUIDE

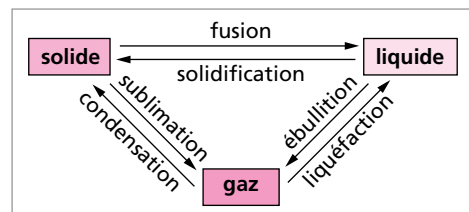
8.1. Diagramme d'état d'un corps pur

Les corps purs ont une composition chimique bien définie. On distingue les corps simples, constitués d'atomes identiques (ex : le dioxygène O₂, le fer Fe), et les corps composés formés d'atomes différents (ex : l'eau H₂O, le dioxyde de carbone CO₂).

Un corps pur peut exister sous trois états physiques : gazeux, liquide ou solide. Le passage d'un état à un autre est appelé **changement d'état**.

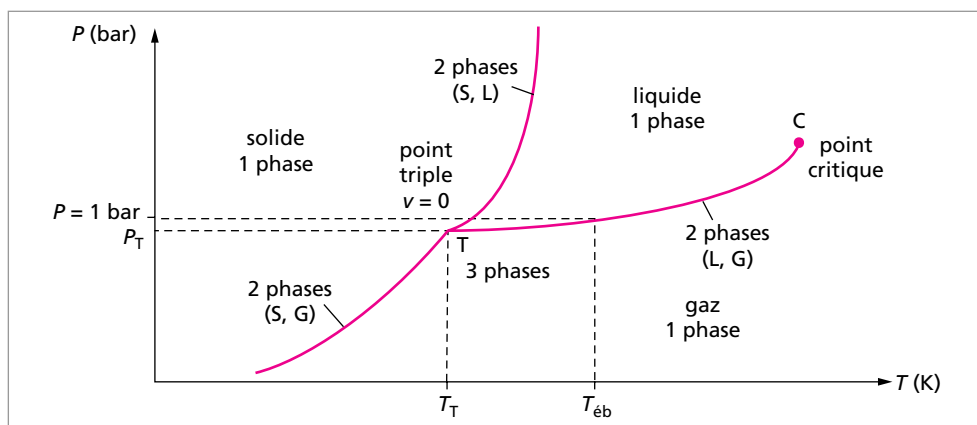
Diagramme d'état général d'un corps pur :

avec l'exemple général d'un corps ne présentant qu'une seule variété allotropique à l'état solide (une seule forme possible), Le diagramme d'état fait apparaître l'état physique du corps pur sur un graphe $P = f(T)$



Le corps pur peut exister sous trois états, donc il peut y avoir plusieurs phases en présence. Suivant le nombre de phase, la variance du système ne sera pas la même ($v = C + 2 - \varphi = 3 - \varphi$). Lorsque les trois phases sont en équilibre, la variance du système est nulle. La pression et la température ont des valeurs fixes, caractéristiques du corps considéré. Cet état est représenté par un point sur le diagramme d'état, le point

triple. Pour l'eau, les coordonnées du point triple sont $P = 0,0063$ bar et $T = 273,16$ K. Lorsque deux phases sont en présence, la variance est égale à 1. Si on fixe la température, on fixe la valeur de la pression d'équilibre. Deux phases en équilibre sont représentées par une courbe sur le diagramme. Lorsque l'on a une seule phase, le système est bivariant. La pression et la température peuvent varier indépendamment l'une de l'autre. Le domaine d'existence d'une phase unique est représenté par une surface sur le diagramme.



Le point critique est un point particulier au-delà duquel le corps ne peut plus exister à l'état liquide.

Remarque : la courbe de séparation solide↔liquide a en général une pente positive : une augmentation de pression, pour un liquide au voisinage de la courbe, entraîne son passage à l'état solide (déplacement selon une verticale sur le diagramme ci-dessus). Il existe quelques exceptions comme l'eau. Lorsque l'on exerce une différence de pression positive sur la glace, on obtient le passage à l'état liquide. La raison est que le volume de l'eau liquide est plus faible que le volume de la glace.

8.2. Diagrammes binaires liquide-vapeur

Présentation : pour les changements d'état d'un mélange binaire entre deux constituants A et B, les variables intensives sont la pression et la température, mais aussi la composition x_A (ou x_B) du système. Le paramètre de composition utilisé généralement est la fraction molaire, ou parfois la fraction massique. En pratique, une variable intensive (P ou T) est fixée. Le diagramme présente l'évolution de l'autre variable en fonction de la composition : diagrammes isothermes $P = f(x)$ à T donnée ou diagrammes isobares $T = f(x)$ à P donnée. (Nous nous limiterons aux diagrammes isobares.)

Variance du système : pour un mélange binaire, elle est donnée par $v = 2 + 2 - \varphi = 4 - \varphi$. Pour les diagrammes isobares ($P = \text{Cte}$), la variance devient :

$$v = 3 - \varphi$$

En présence d'une seule phase (A et B liquides ou gazeux), la variance est égale à 2. Le domaine d'existence d'un tel état est encore représenté par une surface. En présence de deux phases (gaz et liquide), le système est monovariant. Si on fixe la valeur d'une variable intensive, les autres variables ont des valeurs définies. À la température T donnée, les compositions de la phase liquide x^ℓ et de la phase gazeuse x^g sont fixées.

Miscibilité de deux liquides : lorsque l'on réalise le mélange de deux composés liquides A et B, on observe que :

- soit ceux-ci sont totalement miscibles en toute proportion, et le mélange ne comporte qu'une seule phase (exemple : mélange eau-ammoniac) ;
- soit ceux-ci sont totalement non miscibles, et le mélange comporte toujours deux phases (exemple : eau-toluène) ;
- soit ceux-ci sont partiellement miscibles : suivant les proportions des deux composés dans le mélange, on obtient une ou deux phases. On parle dans ce dernier cas de lacune de miscibilité.

Dans ce dernier cas, les deux phases sont des liquides de compositions différentes (l'une riche en A, l'autre riche en B). Ce système monovariant sera représenté par deux points donnant les compositions des deux phases liquides.

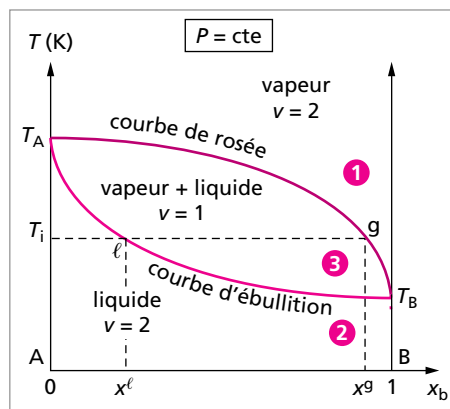
• Diagrammes binaires monofuseaux liquide-vapeur

Les diagrammes monofuseaux liquide-vapeur sont tracés dans le cas de la miscibilité totale de deux liquides. Un exemple de diagramme $T = f(x_b)$ est donné ci-contre. On distingue trois zones.

La **courbe de rosée** correspond à l'apparition de la première goutte de liquide lorsque l'on refroidit un mélange gazeux. La **courbe d'ébullition** correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur lorsque l'on chauffe un mélange liquide.

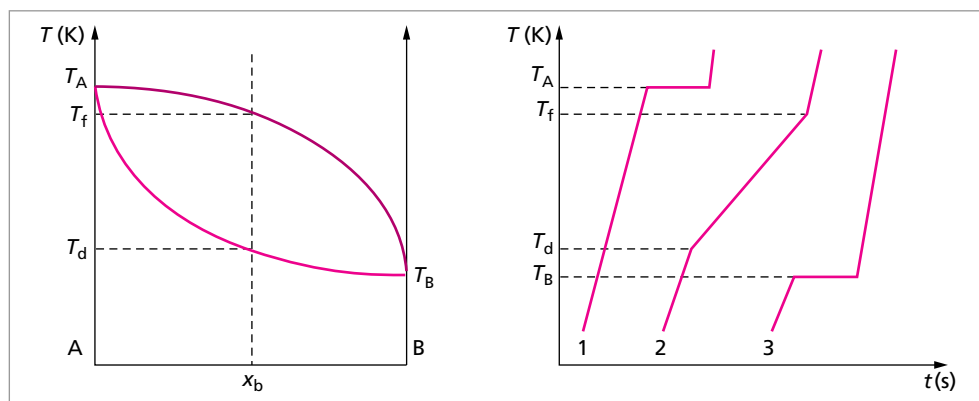
Les deux axes verticaux correspondent aux composés purs (A à gauche et B à droite, $x_b = 1$), de températures d'ébullition T_A et T_B . Sur l'exemple pris, le composé B est plus volatil que le composé A ($T_B < T_A$).

Mélange liquide-vapeur : sur la figure, un mélange liquide-vapeur à une température donnée T_i , correspond à un état du système situé dans le fuseau (zone 3). Les deux phases sont représentées par deux points : l pour la phase liquide et g pour la phase gazeuse. Ces deux points situés sur une horizontale sont liés ; ils décrivent un mélange en équilibre. Un état d'équilibre entre deux phases liquide et vapeur, dans le fuseau, est donc décrit par deux points qui sont à l'intersection de l'horizontale et du fuseau. Les deux phases en équilibre ont des compositions différentes :



- la composition de la phase gazeuse se lit sur la courbe de rosée, au point g : composition x^g .
- la composition de la phase liquide se lit sur la courbe d'ébullition : au point ℓ , composition x^ℓ .

Courbes d'analyse thermique : un corps pur passe à l'état gazeux à température fixe, sa température d'ébullition. Pour un mélange binaire correspondant au diagramme précédent, il y a une température de début et une température de fin d'ébullition. Ce changement d'état ne se produit donc pas à température constante. Les valeurs des températures de début et fin d'ébullition sont lues sur le diagramme ci-dessous.



Les expériences 1 (vaporisation de A pur) et 3 (vaporisation de B pur) montrent que le passage à l'état gazeux se fait à température constante. L'énergie fournie au liquide sert à la transformation physique (enthalpie d'ébullition). Pour le mélange binaire, la transformation physique se produit entre deux températures T_f et T_d . C'est à partir des courbes d'analyse thermique que les diagrammes binaires sont tracés expérimentalement. Après avoir réalisé plusieurs mélanges de différentes compositions, les courbes de chauffage, les températures de la courbe d'ébullition, puis celles de la courbe de rosée à la composition étudiée sont déterminées. Ces valeurs sont repérées par les ruptures de pentes.

Remarque : les pentes des courbes précédentes sont proportionnelles à l'inverse de la capacité calorifique du mélange étudié. Comme $C_p^g < C_p^\ell$, la pente est plus forte pour le chauffage du mélange gazeux.

Évolution de la composition des phases lors du chauffage d'un mélange binaire : on considère un mélange liquide de composition x_c à la température T_i : point C_i (fig. ci-après). On élève la température de ce mélange, soit un déplacement selon la verticale.

- Au point C_1 , on rencontre la courbe d'ébullition. À cette température T_1 , apparaît la première bulle de vapeur, dont la composition se lit sur la courbe de rosée à l'horizontale du point C_1 , c'est-à-dire au point D. Un liquide de composition x_c est en présence d'un gaz de composition x_d . La phase gazeuse est plus riche en composé B, le plus volatile.

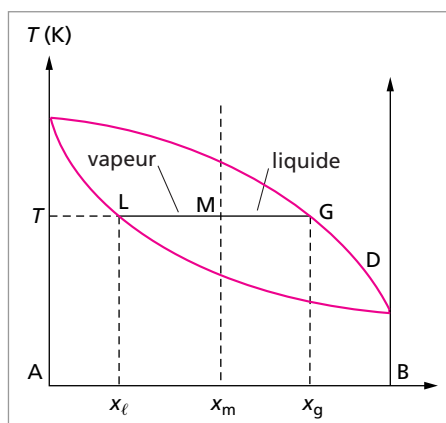
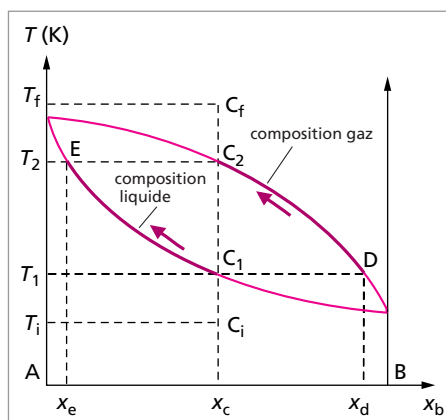
- La température continue à augmenter entre les points C_1 et C_2 . Le mélange est constitué de deux phases liquide et vapeur dont les compositions respectives sont lues sur la courbe d'ébullition (entre C_1 et E) et la courbe de rosée (entre D et C_2).

- Au point C_2 , il reste une dernière goutte de liquide à la composition x_e , en équilibre avec de la vapeur à la composition x_c (la composition du mélange liquide initial).

- Au-dessus de la température T_2 , l'ébullition est finie, la composition de la phase gazeuse est fixe.

En conclusion, les compositions des deux phases évoluent au cours du chauffage. Les compositions de la phase liquide et celle de la phase gazeuse ne sont jamais égales.

Rapport des quantités de matières en équilibre (théorème des moments) : pour un mélange liquide-vapeur en équilibre à une température donnée, le rapport entre le nombre de moles gazeuses et le nombre de moles liquides, déterminé à partir du diagramme isobare, est proportionnel à la position du point M par rapport aux deux courbes d'ébullition et de rosée.



$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{x_g - x_m}{x_m - x_l} = \frac{\overline{MG}}{\overline{LM}}$$

On trouve bien que lors du chauffage d'un mélange binaire, quand la température augmente, la proportion de liquide $x_g - x_m$ diminue ; alors que la proportion de vapeur augmente comme $x_m - x_l$.

• Diagrammes binaires à deux fuseaux. Mélange avec azéotrope

Lorsque les constituants A et B du mélange binaire sont relativement différents, les courbes d'ébullition et de rosée sont éloignées du cas idéal (monofuseau). Elles présentent un extremum commun appelé point d'azéotropie. Le mélange de composition correspondant à l'extremum des courbes est appelé azéotrope ou mélange azéotropique.

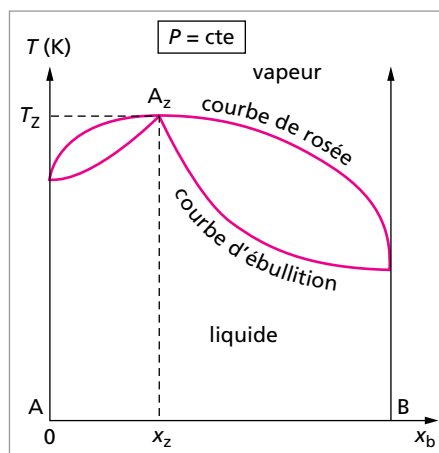
Un exemple de diagramme présentant un azéotrope à maximum est représenté ci-dessous. Ce diagramme comporte deux fuseaux. On observe un extremum, le point A_z , correspondant à la composition x_z . Si on chauffe un mélange liquide de composition x_z , il passe à l'état de vapeur à température constante, comme un corps pur. De plus, il donne un

mélange gazeux de même composition x_z . Un tel mélange est appelé **azéotrope**. Cela signifie « bouillir sans changement » c'est-à-dire que le liquide et la vapeur ont même composition. Si l'azéotrope se comporte comme un corps pur vis-à-vis de l'ébullition, il en diffère par d'autres points. En effet, la température d'ébullition et la composition de l'azéotrope x_z varient en fonction de la pression.

Exemples : quelques mélanges présentant un azéotrope :

- eau-éthanol : azéotrope à minimum ; à $P = 1,013$ bar, les coordonnées de l'azéotrope sont $T = 78,15$ °C et $x_z^{\text{eau}} = 0,11$.

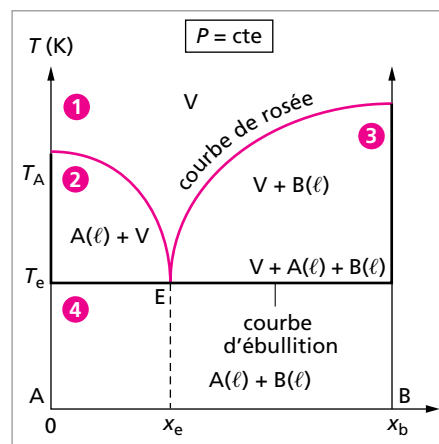
- chloroforme-acétone : azéotrope à maximum ; à $P = 1,013$ bar, les coordonnées de l'azéotrope sont : $T = 64,4$ °C et $x_z^{\text{acétone}} = 0,36$.



• Diagrammes binaires à deux fuseaux. Mélange avec hétéroazéotrope

Lorsque les deux constituants du mélange sont très différents, ils sont totalement non miscibles : il y a démixtion complète. Dans le diagramme binaire A-B, aucune zone ne correspond à un mélange liquide homogène comme précédemment, mais à la place il y a une zone où coexistent les deux liquides. Sur un tel diagramme (fig. ci-contre), on distingue quatre zones.

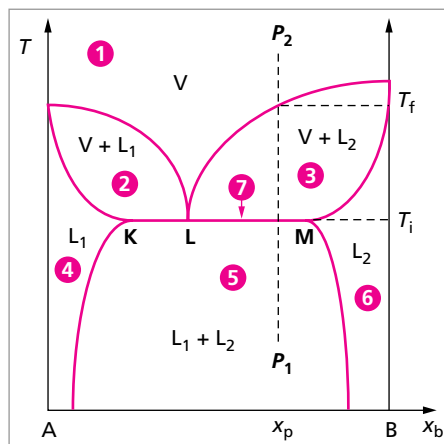
La courbe d'ébullition est constituée de deux verticales superposées aux axes d'ordonnées et d'une horizontale. Sur l'horizontale existent les trois phases, la vapeur, le liquide A et le liquide B. C'est un invariant ($v = 0$). La composition de la phase gazeuse est donnée par le point E, x_e , point particulier de la courbe de rosée (point anguleux). E est appelé **point hétéroazéotropique** ou **hétéroazéotrope** du système. L'horizontale peut être considérée comme une cinquième zone du diagramme binaire.



• Diagrammes binaires à trois fuseaux. Miscibilité partielle des deux liquides

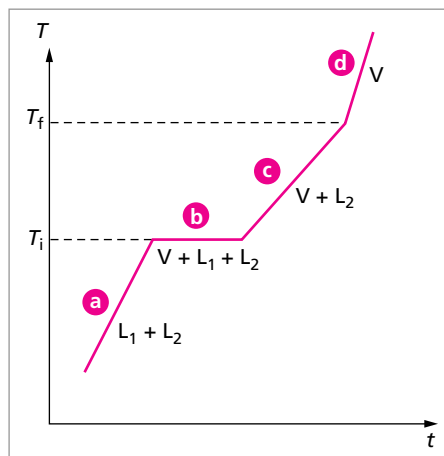
Le cas vu précédemment est extrême. La démixtion peut être partielle, et il y a sur le diagramme des zones d'existence de liquides homogènes (une seule phase) : les zones 4 et 6 du diagramme ci-après.

- zone 1 : vapeur (1 phase)
- zone 2 : vapeur + liquide 1 (L_1), riche en composé A (2 phases) ;
- zone 3 : vapeur + liquide 2 (L_2), riche en composé B (2 phases) ;
- zone 4 : L_1 riche en composé A (1 phase) ;
- zone 5 : $L_1 + L_2$ (2 phases) dont on lit les compositions horizontalement sur la courbe de gauche pour L_1 et sur la courbe de droite pour L_2 ;
- zone 6 : L_2 riche en composé B (1 phase) ;
- zone 7 : vapeur + $L_1 + L_2$ (3 phases), composition de la vapeur au point L (hétéroazéotrope), composition de L_1 au point K, composition de L_2 au point M. On a un invariant représenté par les trois points (L, K et M) sur l'horizontale.



L'évolution de la température lorsqu'un mélange de composition x_p est chauffé entre les points P_1 et P_2 est donnée ci-contre.

On distingue 4 parties distinctes qui correspondent à des zones du diagramme précédent.



- Partie a : chauffage du mélange L_1 et L_2 entre la température initiale et la température de début d'ébullition (T_i) : 2 phases en présence (zone 5).

- Partie b : ébullition du mélange des liquides avec apparition d'une phase vapeur à la composition de l'hétéroazéotrope. Il y a trois phases en présence L_1 , L_2 et V (zone 7). La variance est nulle, la température reste constante (plateau), tant qu'il reste du liquide 1.

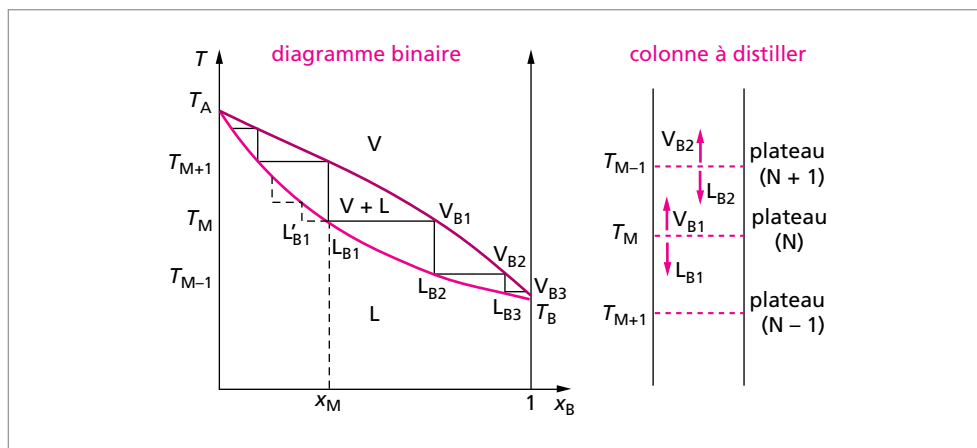
- Partie c : il n'y a plus de liquide 1 ; le mélange comporte deux phases, liquide 2 + vapeur (zone 3) ; la température augmente jusqu'à la température de fin d'ébullition T_f , où disparaît la dernière goutte de liquide 2.

- Partie d : chauffage continu du mélange gazeux (1 phase), donc la température augmente fortement (zone 1).

• Application des diagrammes binaires liquide-vapeur

Les diagrammes binaires liquide-vapeur sont surtout utilisés pour comprendre les phénomènes se produisant lors des distillations fractionnées et des entraînements à la vapeur d'eau ou hydrodistillations.

Le diagramme binaire d'une distillation fractionnée est représenté ci-après pour un mélange de deux liquides A et B, avec les températures d'ébullition $T_A > T_B$. Une distillation fractionnée consiste à réaliser une suite de distillations simples (ou élémentaires) dans une colonne à distiller où une multitude d'équilibres liquide-vapeur libère progressivement une vapeur de plus en plus riche en constituant le plus volatil (ici B). La température de la colonne à distiller décroît progressivement de bas en haut de la colonne.



Le liquide de composition x_M est chauffé à une température T_M . Il s'établit un équilibre liquide-vapeur de composition $L_{B1} \approx x_M$ et V_{B1} pour respectivement la phase liquide et la phase vapeur. L'équilibre est repéré sur le diagramme par une ligne horizontale appelée plateau théorique de la colonne à distiller.

La première vapeur de composition V_{B1} apparue à cette température T_M en refroidissant est condensée en liquide jusqu'à la température T_{M-1} . Un nouvel équilibre liquide-vapeur s'établit aussitôt. Les compositions des deux phases sont égales à L_{B2} pour le liquide et V_{B2} pour la vapeur. Le processus se poursuit ainsi de suite et la vapeur s'enrichit progressivement en constituant B.

Après la première vapeur partie du mélange, la composition du liquide, appauvri en B, est en toute rigueur L'_{B1} . Le chauffage du liquide à la température T_M produit une vapeur plus chaude qui apporte l'énergie nécessaire à l'établissement de l'équilibre liquide-vapeur. Tout au long de la colonne à distiller, la vapeur montante et le liquide (issu de la vapeur condensée) descendant sont en étroit contact et donnent lieu à un échange de chaleur et de composition.

8.3. Diagrammes binaires isobares des équilibres solide-liquide

Présentation : les diagrammes binaires solide-liquide comportent beaucoup de similitudes avec les diagrammes liquide-vapeur, surtout dans la manière de les utiliser. Ils ont des allures générales qui rappellent fortement les premiers. Cependant il ne faut pas les

confondre, car ils ne décrivent pas toujours les mêmes phénomènes. Ils comportent également des différences fondamentales. Les diagrammes solide-liquide font intervenir des phases condensées qui sont peu influencées par la pression. Donc ce seront toujours des diagrammes isobares, le plus souvent tracés à la pression atmosphérique, ou à $P = 1$ bar. Les courbes et les points particuliers rencontrés dans les diagrammes solide-liquide sont nommés différemment par rapport aux diagrammes liquide-vapeur, même s'ils semblent identiques. Par exemple la notion d'azéotropie est propre au diagramme liquide-vapeur. On rencontre pourtant des diagrammes solide-liquide dont les courbes présentent un extremum ; l'allure est la même mais l'extremum est appelé point indifférent. La variance dans les diagrammes solide-liquide est donnée par :

$$v = 3 - \varphi$$

On pourra avoir en présence au maximum trois phases. Dans les cas que nous rencontrerons, ce sera toujours une phase liquide et deux phases solides. Un mélange solide de deux composés (ou plus) est appelé un alliage.

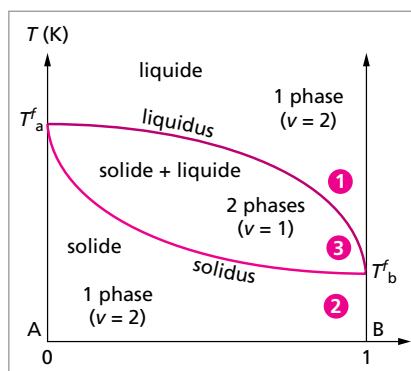
Miscibilité des solides : on peut observer trois comportements entre deux composés solides :

- les deux composés sont totalement miscibles en toute proportion. Ils vont donner des alliages monophasés, alliages homogènes. C'est le cas lorsque les deux composés ont des structures solides identiques (même type de structure cristalline, rayons atomiques voisins). On obtient une solution solide de substitution, quelle que soit la composition du mélange. En fait, il est possible de substituer un composé par l'autre dans la structure cristalline, sans la changer ;
- les deux composés ne sont pas miscibles. Quelle que soit la composition du mélange, la miscibilité est nulle. Ce cas limite correspond à un mélange constitué de deux solides de structures cristallines différentes, ou de rayons atomiques très différents. Toutes les phases solides du diagramme (hormis les solides purs aux deux extrêmes) correspondent à des alliages hétérogènes. Il faut souvent une étude micrographique de l'alliage pour observer cette hétérogénéité ;
- entre les deux cas précédent, il existe un cas intermédiaire pour lequel les composés présentent une miscibilité partielle. On trouve dans le diagramme une ou plusieurs zones correspondant à un alliage homogène. Pour un diagramme binaire entre deux constituants A et B, on observe un alliage homogène, monophasé, riche en composé A avec un peu de B, l'inverse se rencontre aussi, un peu de A dans un solide riche en B. Cela correspond à l'insertion dans la structure cristalline du composé A de quelques atomes de composé B, d'où une certaine déformation de la structure « hôte ». On obtient un alliage d'insertion, la quantité d'atomes B susceptible de s'insérer dans la maille de A est souvent faible.

• Diagramme binaire solide-liquide avec miscibilité totale

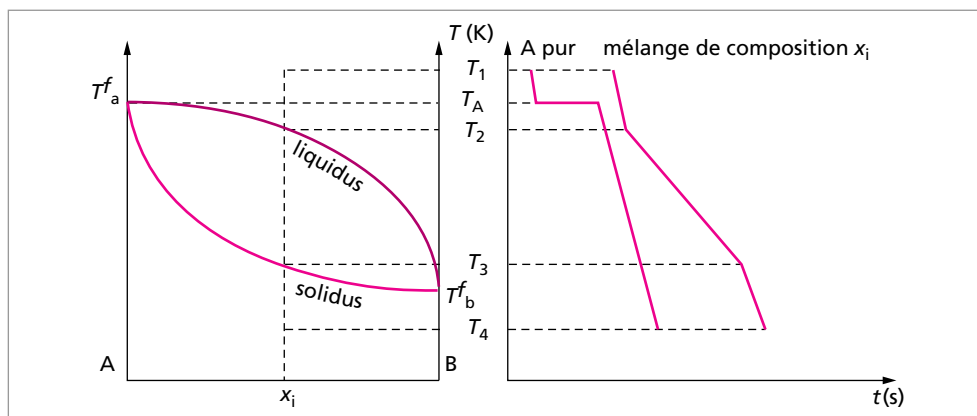
Diagramme monofuseau : sur la figure ci-après, on distingue trois zones et deux courbes de séparation.

La zone 2 correspond à un mélange solide constitué d'une seule phase. C'est un alliage homogène de substitution. La zone 3 correspond à l'équilibre entre deux phases, un liquide et un solide. Cet équilibre est décrit par deux points, l'un sur le liquidus donne la composition de la phase liquide, et l'autre sur le solidus donne la composition de la phase solide. Les deux phases ont des compositions différentes. La phase liquide est plus riche en composé B, sa température de fusion étant la plus basse.

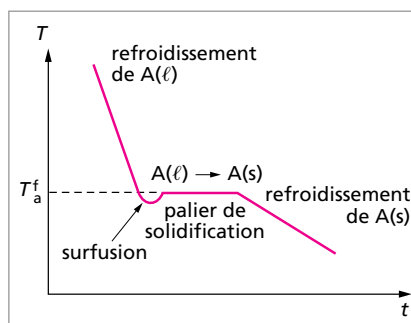


Exemples : composés donnant des alliages homogènes de substitution : cuivre-nickel, argent-or, germanium-silicium.

Courbes d'analyse thermique lors de la solidification : sur le diagramme précédent, on peut suivre l'évolution de la température lorsque l'on solidifie un liquide correspondant soit à un corps pur, composé A, soit à une composition donnée, x_i , du diagramme. Le composé A pur se solidifie à température constante T_a^f . Pour le mélange de composition x_i , on observe, (figure ci-dessous), une température de début de solidification, T_2 , et une température de fin de solidification, T_3 . La transformation s'effectue entre deux bornes, donc à température non constante.



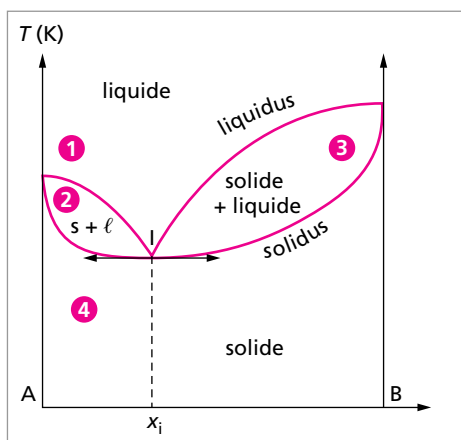
Surfusion : lors de sa solidification, un solide peut présenter un certain retard. Le début de la solidification ne se produit pas à la température attendue, mais à une température légèrement inférieure, avant de revenir à la température de solidification caractéristique du composé étudié. Ce retard à la solidification est appelé phénomène de surfusion. On observe des courbes d'analyse thermique caractéristiques, comme celle ci-contre.



Extremum commun au liquidus et au solidus : le diagramme ci-contre présente un minimum (cas général) et deux fuseaux. On retrouve la zone 1 d'existence du liquide (1 phase) et la zone 4 correspondant à la solution solide, alliage homogène (1 phase).

Entre le liquidus et le solidus, on distingue deux zones correspondant à un équilibre entre une phase liquide (composition sur le liquidus) et une phase solide (composition sur le solidus). Dans la zone 2, le liquide est en équilibre avec un solide riche en A, alors que dans la zone 3 c'est un solide riche en B qui est en équilibre avec le liquide. À

pression constante, le mélange ayant la composition de l'extremum, x_i , change d'état à température constante. La température de changement d'état, ainsi que la composition de ce point particulier dépendent de la pression. Beaucoup moins cependant que pour le point azéotrope des diagrammes liquide-vapeur. Le point I correspondant au minimum, est appelé point indifférent.

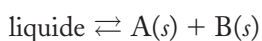
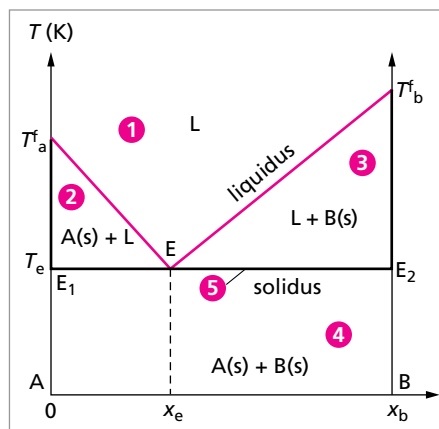


• Diagramme binaire solide-liquide avec miscibilité nulle ou partielle à l'état solide

Sur le diagramme ci-contre, les différentes zones sont :

- zone 1 : liquide (1 phase) ;
- zone 2 : liquide + solide A (2 phases) ;
- zone 3 : liquide + solide B (2 phases) ;
- zone 4 : solide A + solide B (2 phases) : alliages hétérogènes en toute proportion ;
- zone 5 : liquide + A solide + B solide (3 phases).

La ligne horizontale est un invariant. La traversée de l'invariant, lors du chauffage ou du refroidissement se fait à température constante. Tant que l'on est en présence des trois phases, la température reste fixe à la valeur T_e . Dès que l'une des trois phases a disparue, la température varie à nouveau (zones 2, 3 ou 4). Le point de rencontre des deux branches du liquidus avec le solidus, le point E, est un point particulier du diagramme. Un mélange de composition x_e change d'état physique à température constante, T_e . Le mélange de composition x_e est appelé mélange eutectique, et le point E est appelé point eutectique. Il correspond à l'équilibre :



Un des intérêts des alliages du diagramme précédent, c'est que leurs températures de fusion, que l'on lit sur le liquidus, sont toujours inférieures à la température de fusion du corps pur. Donc l'ajout d'un composé B à un composé A solide permet d'abaisser, fortement parfois, le point de fusion du mélange. Citons l'exemple de l'ajout de chlorure de sodium à la glace pour abaisser son point de fusion ; propriété utilisée lors du salage des routes en hiver.

Exemples : diagrammes binaires présentant une miscibilité nulle à l'état solide : cadmium-bismuth, or-silicium.

Composé défini : le diagramme ci-contre présente, en plus des composé A et B, un composé particulier noté dans cet exemple A_2B . Il correspond à une proportion bien définie et constante de A et B. On peut déterminer sa formule. Dans le cas présenté, comme $x_b = 0,33$, la formule du composé est A_2B . L'étude du diagramme se ramène à l'étude de deux diagrammes accolés l'un à l'autre. On peut les décrire comme précédemment, puisqu'il y a miscibilité nulle à l'état solide dans tous les cas. On observe deux eutectiques E_1 et E_2 . Tous les alliages préparés seront hétérogènes.

Le composé défini A_2B change d'état physique, fusion ou solidification, au point M du diagramme. Ce changement d'état se fait à température constante, et le liquide obtenu a la même composition que le composé défini. L'équilibre de changement d'état s'écrit :



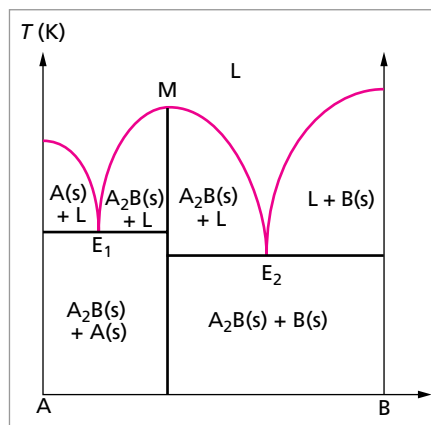
Le comportement précédent est caractéristique d'un composé à fusion congruente.

Ce n'est pas toujours le cas. Il existe des composés définis solides qui se décomposent en donnant un autre solide (de composition différente), plus stable, et un liquide qui n'a pas la même composition que le solide initial. Ce sont des composés à fusion non congruente (ou incongruente).

• Diagramme avec miscibilité partielle à l'état solide

On observe les différentes zones :

- zone 1 : liquide (1 phase)
- zone 2 : liquide + solide A (2 phases)
- zone 3 : liquide + solide B (2 phases)
- zone 4 : solide A + solide B (2 phases) : alliages hétérogènes



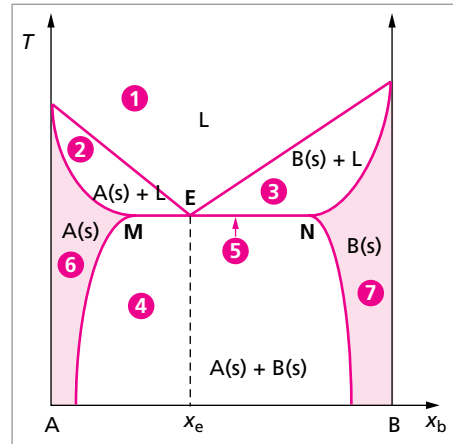
– zone 5 : liquide + solide A + solide B (3 phases) c'est l'invariant, l'eutectique. Au point E on a la composition du liquide, au point M celle du solide A et au point N celle du solide B.

– zone 6 : solution solide A, alliage homogène riche en composé A (1 phase).

– zone 7 : solution solide B, alliage homogène riche en composé B (1 phase).

Les zones colorées (6 et 7) sur le diagramme correspondent à deux alliages homogènes d'insertion.

La zone 4 correspond à un alliage hétérogène, un mélange de A et de B, dont on lit les compositions aux deux extrémités de la zone, à gauche pour A et à droite pour B. La proportion de A et de B sera donnée par la règle des moments; le calcul est effectué de la même façon que celui effectué précédemment pour les diagrammes binaires liquide-vapeur.



ÉNONCÉS

Exercice 1 Enthalpies standard de réaction (d'après CAPES 1995)

1. On réalise la combustion du butane gazeux dans un excès de dioxygène, à température et à pression fixées. Dans les conditions expérimentales adoptées, il se forme du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide. Sachant que la combustion de 10 g de butane dégage 495,8 kJ, à 298 K sous un bar, proposer une valeur de l'enthalpie standard de combustion du butane gazeux. En déduire la valeur de l'énergie interne standard de combustion correspondante.

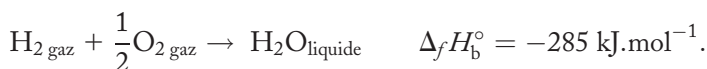
2. Calculer, à 298 K, la valeur de l'enthalpie standard de la réaction de déshydrogénation du butane en but-1-ène sachant que celle de l'enthalpie standard de formation du but-1-ène est égale à $-0,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. En utilisant les données relatives aux énergies de liaison, calculer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction de déshydrogénation du butane en buta-1,3-diène.

On trouve dans la littérature une valeur de $238,70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour cette opération. Proposer une explication justifiant l'écart avec la valeur calculée précédemment.

Données : les gaz sont supposés posséder le comportement des gaz parfaits. $R = 8,32 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $C = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $H = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpies standard de réaction à 298 K :



liaison	C—C	C=C	C—H	H=H
énergie de liaison en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	345	610	414	435

Exercice 2 Enthalpie réticulaire (d'après CAPES 1997)

À quelle réaction associe-t-on l'enthalpie réticulaire du chlorure de sodium ?

On trouve dans la littérature les valeurs suivantes pour l'affinité électronique du chlore et l'énergie de première ionisation du sodium :

– affinité électronique du chlore ($\text{Cl}_{\text{gaz}}^- \rightarrow \text{Cl}_{\text{gaz}} + \text{e}^-$) = $349 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

– énergie de première ionisation du sodium ($\text{Na}_{\text{gaz}} \rightarrow \text{Na}_{\text{gaz}}^+ + \text{e}^-$) = $496 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

En considérant que l'on peut assimiler ces grandeurs à des enthalpies de réaction, calculer la valeur de l'enthalpie réticulaire du chlorure de sodium.

Pour réaliser ce calcul, on utilisera également les données suivantes et on s'inspirera du cycle de Born-Haber.

Données : Enthalpie standard de formation de $\text{NaCl}_{\text{solide}}$: $-411,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpie de liaison de Cl_2 : $242,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de sublimation de Na : $108,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 3 Enthalpie libre de réaction (d'après CAPES 1995)

1. Soit un système physico-chimique dont l'enthalpie libre G est fonctions des variables : température T , pression P et avancement ξ ; $G = G(T, P, \xi)$.

Donner l'expression de dG en fonction de dT , dP , $d\xi$.

Préciser la signification thermodynamique des dérivées partielles de G dans cette expression.

2. Rappeler la définition de l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G$, ou celle de l'affinité chimique, A , pour une réaction chimique. Exprimer l'une ou l'autre de ces deux grandeurs en fonction des potentiels chimiques des constituants du système. Préciser l'unité de $\Delta_r G$.

3. Quelle est la condition d'évolution spontanée d'un système physico-chimique, en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur ?

4. Quelle est la condition d'équilibre chimique du système ? Établir l'expression de la constante d'équilibre d'une réaction en fonction des potentiels chimiques standard et des activités de ses constituants.

On illustrera ce résultat en traitant deux exemples : l'autoprotolyse de l'eau et la dissociation d'un acide faible AH en solution aqueuse. Pour chacun d'eux, on précisera minutieusement les conventions et les hypothèses adoptées.

Exercice 4 Isomérisation du (E)-but-2-ène en (Z)-but-2-ène (D'après CAPES 1995)

On considère, à 298 K et sous une pression totale d'un bar, l'isomérisation du (E)-but-2-ène en (Z)-but-2-ène, que l'on conviendra de symboliser par l'équation bilan $E = Z$.

1. En utilisant les données fournies, calculer la valeur de l'enthalpie libre standard, $\Delta_r G^\circ$, associée à cette réaction à 298 K.

2. On considère initialement un système constitué d'une mole de (E)-but-2-ène. On étudie la réaction d'isomérisation à 298 K.

Pour un avancement ξ donné de la réaction, exprimer les pressions partielles des deux gaz en fonction de ξ et de la température.

Donner l'expression de l'enthalpie libre du système, G , en fonction des potentiels chimiques standard $\mu^\circ(E)$ et $\mu^\circ(Z)$ des constituants et de l'avancement ξ .

3. Exprimer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ en fonction de $\Delta_r G^\circ$ et de ξ . Calculer la valeur de l'avancement, $\xi_{\text{éq}}$, de la réaction lorsque l'équilibre chimique est réalisé.

4. Représenter l'allure de la fonction $Y = G - \mu^\circ(E)$ en fonction de ξ . Préciser les valeurs de la fonction Y et de $\Delta_r G$ pour $\xi = 0$ et $\xi = 1$. Pour un système correspondant à l'avancement ξ , indiquer sur le graphe la signification de la grandeur $\Delta_r G(\xi)$.

Données : les gaz sont supposés posséder le comportement des gaz parfaits.
 $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Données thermodynamiques relatives à l'isomérisation du (E)-but-2-ène en (Z)-but-2-ène à 298 K :

	(E)-but-2-ène	(Z)-but-2-ène
enthalpie standard de formation à 298 K : $\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol^{-1}	-10,05	-5,69
entropie standard à 298 K : S° en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	296,2	300,5

Exercice 5 Équilibre de dissociation du carbonate de calcium (D'après CAPES 1994 - épreuve annulée)

On considère l'équilibre de dissociation :



Le dioxyde de carbone sera assimilé à un gaz parfait.

On donne la constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ainsi que les grandeurs thermodynamiques standard à $T_0 = 298 \text{ K}$.

	$\text{CaCO}_3 (\text{s})$	$\text{CaO} (\text{s})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$
Enthalpie de formation standard $\Delta_f H^\circ(T_0)$ en kJ.mol^{-1}	-1 207,0	-635,1	-393,5
Capacité calorifique molaire standard à $p = \text{cst}$ $C_p^\circ(T_0)$ en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	81,9	42,8	37,1
Entropie molaire standard $S^\circ(T_0)$ en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	/	38,1	213,7

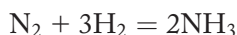
On introduit du carbonate de calcium dans un récipient dans lequel on fait le vide. On porte ensuite le récipient à 1 100 K et on constate que la pression se stabilise à la valeur $p = 4.10^4 \text{ Pa}$.

1. Définir et calculer la variance du système à l'équilibre.
- 2.a. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.
- b. Donner l'expression de l'enthalpie standard de la réaction à la température T en fonction de T . On admettra que les capacités calorifiques molaires standard à pression constante varient peu avec la température.
- 3.a. Exprimer la constante d'équilibre en fonction de la pression du dioxyde de carbone. En déduire sa valeur à 1 100 K.
- b. Donner l'expression reliant la constante d'équilibre à la température.

- 4.a Exprimer en fonction de la température l'enthalpie libre standard puis l'entropie standard de la réaction à la température T .
- b. En déduire l'entropie molaire standard à 298 K du carbonate de calcium.
5. À 1 100 K, on introduit 0,1 mol de carbonate de calcium dans un récipient initialement vide de 10 litres. Calculer la composition du système à l'équilibre.
6. Si on élève la température, comment le système précédent va-t-il évoluer ?
7. Dans les fours à chaux, la réaction a lieu en présence de coke. Quel nouvel équilibre est mis en jeu ?

Exercice 6 Synthèse de l'ammoniac (d'après CAPES 1994)

On considère l'équilibre de la synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse. Les gaz sont supposés parfaits en mélange idéal.



Un mélange idéal contient y moles de N_2 et $(n - y)$ moles de H_2 . L'équilibre s'établit par formation de $2z$ moles de NH_3 . Soient p_1, p_2, p_3 les pressions partielles de N_2, H_2 et NH_3 et P la pression totale à l'équilibre.

1. Exprimer les pressions partielles p_1, p_2 et p_3 en fonction de P, y, n, z .

On suppose désormais que le mélange diazote-dihydrogène est pris initialement dans les proportions stœchiométriques (dans ces conditions, $n = 4y$).

2. Exprimer les pressions partielles p_1, p_2, p_3 en fonction de $x = \frac{z}{y}$ (x représente en fait le taux de réaction à l'équilibre), et de P .

3. Donner l'expression de la constante d'équilibre thermodynamique K_T° en fonction de x , de la pression totale P , et de la pression de référence (ou pression de l'état standard) $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$. Toutes les pressions étant exprimées en bars, quelle relation lie K_T°

et la constante $K_p(T) = \frac{p_3^2}{p_1 \cdot p_2^3}$.

4. On pose $a = \frac{P}{P^\circ} \sqrt{\frac{27}{16} K_T^\circ}$; donner l'expression de x en fonction de a ; étudier le cas particulier où $a \ll 1$.

5. Dans un domaine restreint de température, on trouve que l'expression de K_T° vérifie :

$$\ln K_T^\circ = \frac{11\,050}{T} - 23,8$$

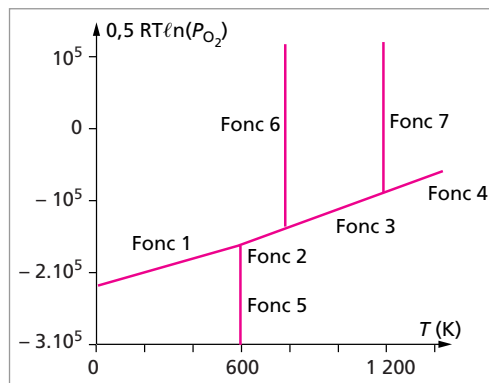
- a. Exprimer l'enthalpie libre standard de la réaction de synthèse de l'ammoniac. Quels commentaires appelle cette expression ? (On rappelle que $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.)

- b. Déterminer, en conséquence, l'allure des graphes isobares représentant les variations de x avec T (on se restreindra au cas où le paramètre $a \ll 1$; aucune application numérique n'est demandée). Montrer que l'on peut retrouver à l'aide de ces graphes les lois de Le Chatelier et Van't Hoff.

Exercice 7 Métallurgie de l'argent (d'après Agrégation interne 1999)

On trouve souvent l'argent à l'état natif ou à l'état de sulfure Ag_2S , ainsi que dans des minerais de plomb, de cuivre et de zinc. Divers procédés permettent d'extraire l'argent. La coupellation : le procédé dit de coupellation du plomb argentifère consiste à oxyder à $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ par un violent courant d'air l'alliage enrichi de plomb et d'argent fondu dans une coupelle. On sépare ensuite facilement la litharge (oxyde de plomb) de l'argent.

1. Le diagramme d'Ellingham du plomb, rapporté à une demi-mole de dioxygène, est donné ci-contre. En ordonnée, les enthalpies libres sont en J/mol , en abscisse, les températures sont en K . À partir des données thermodynamiques fournies, retrouver l'équation des frontières délimitant les domaines $\text{PbO}(\alpha)/\text{Pb}$.



2. Reproduire schématiquement sur la copie le diagramme d'Ellingham du plomb. Préciser la signification des domaines.

3. Tracer la frontière $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ sur ce diagramme ; on limitera ce tracé à des températures inférieures à $1\,400\text{ K}$.

Échelle : 10 cm pour $1\,000\text{ K}$. 10 cm pour $500\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4. Tracer dans ce diagramme l'isobare correspondant à la pression utilisée $P_{\text{O}_2} = 0,2\text{ bar}$. Utiliser le diagramme pour justifier le procédé d'extraction.

5. Dans l'air, à la pression atmosphérique, à partir de quelle température l'argent peut-il être corrodé ? Que peut-on en conclure quant à l'utilisation de ce métal dans la vie courante ?

Données : $R = 8,32\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Données thermodynamiques à 298 K (1 bar , 298 K) :

	$\text{Pb}_{(s)}$	$\text{PbO}\alpha$	$\text{Ag}_{(s)}$	Ag_{liq}	Ag_2O	O_2
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0	-219,0	0	11,3	-31	0
$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	64,8	66,5	42,5	51,6	121,3	204,8

Enthalpie de fusion de Pb	$5,1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Enthalpie de fusion de $\text{PbO}\alpha$	$11,7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Enthalpie de changement de variété allotropique $\text{PbO}\alpha = \text{PbO}\beta$	$1,7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Température de transition 762 K ; $\text{PbO}\alpha$ stable à 298 K

	Ag	Au	Pb	PbO β	Ag ₂ O
Masses molaires (g.mol ⁻¹)	107,9	197	207		
Densité	10,5	19,5	11,3	8,0	
Température de fusion (K)	1235	1336	600	1159	> 1400
Température de vaporisation (K)	2485	3080	2013	1745	
Rayon des atomes (pm)	144	144			

Exercice 8 Réduction des oxydes de fer. Sidérurgie (d'après CAPES 1990)

La constante des gaz parfaits vaut $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1. Équilibrer, en les ramenant à une mole de CO, les équations de réduction des oxydes de fer par le monoxyde de carbone.



2. On donne, pour chacune de ces réactions ramenée à une mole de CO, la variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G_f^\circ$, en fonction de la température : $\Delta_r G_f^\circ = f(T)$

(a) $\Delta_r G_a^\circ(T) = -42,6.10^3 - 58,9.T \quad \text{J.mol}^{-1}$

(b) $\Delta_r G_b^\circ(T) = 39,3.10^3 - 45,1.T \quad \text{J.mol}^{-1}$

(c) $\Delta_r G_c^\circ(T) = -4,8.10^3 + 7,7.T \quad \text{J.mol}^{-1}$

(d) $\Delta_r G_d^\circ(T) = -19,5.10^3 + 25,3.T \quad \text{J.mol}^{-1}$

Que peut-on en déduire pour la réaction (a) ?

3. Représenter sur un même graphique établi sur papier millimétré les fonctions $\Delta_r G_b^\circ(T)$, $\Delta_r G_c^\circ(T)$ et $\Delta_r G_d^\circ(T)$ pour $T < 1500 \text{ K}$. Soient respectivement (b), (c), (d) les droites ainsi tracées.

Échelle : 1 cm pour 100 K en abscisse ; 1 cm pour 5 kJ.mol⁻¹ en ordonnée.

4. Les trois droites (b), (c) et (d) se coupent en un même point.

a. Déterminer l'abscisse de ce point.

b. Quel équilibre particulier n'existe qu'en ce point ?

c. Calculer la variance d'un système dans ces conditions ; interpréter.

5. Exprimer pour les quatre réactions la relation liant l'affinité A (ou, à la rigueur, la variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$) à $\Delta_r G^\circ$, p_{CO} , p_{CO_2} et T .

6. En tout point M (d'ordonnée y et d'abscisse T) du plan des graphes $\Delta_r G^\circ(T)$, la composition de la phase gazeuse (mélange de CO et de CO₂) peut-être définie par :

$$\ln(p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}) = y/RT.$$

Montrer qu'il n'existe, dans chacun des six secteurs du plan délimités par les trois droites (b), (c), et (d), qu'une seule phase solide thermodynamiquement stable en présence de la phase gazeuse.

Préciser clairement sur le plan (y , T) la nature de l'espèce solide stable dans chaque secteur.

7. Calculer la valeur de la constante d'équilibre (b) à 1 000 K.

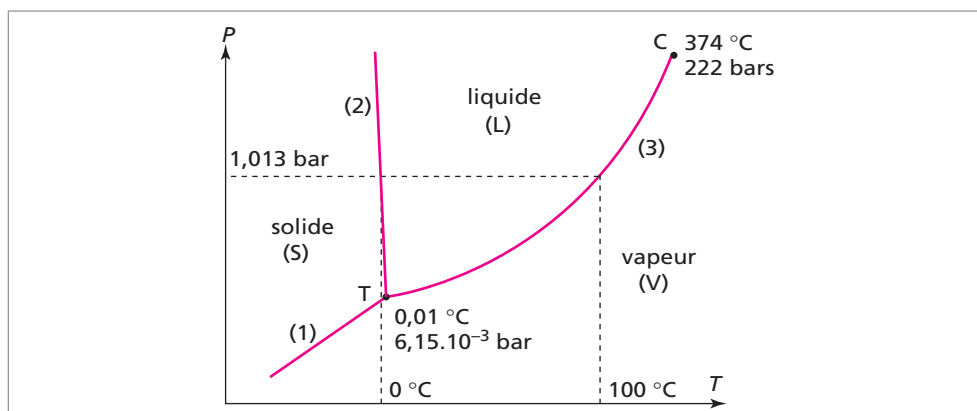
8. La sidérurgie utilise le monoxyde de carbone comme réducteur des oxydes de fer.

Comment est-il produit dans le haut-fourneau ?

Faire le schéma d'un haut fourneau en précisant clairement la nature et les points d'entrée et de sortie des charges solides et gazeuses et des produits liquides et gazeux.

Exercice 9 Diagramme de phases de l'eau (d'après CAPES 1999)

1. Compléter le diagramme de phases de l'eau en précisant pour chaque région du plan la nature physique de la phase présente.



2. On s'intéresse aux transformations correspondant au passage des frontières (1), (2) et (3) du diagramme. Quel nom donne-t-on aux trois transformations correspondant au passage de la phase la plus ordonnée à la phase la moins ordonnée ?

3. Placer les températures 0°C et 100°C sur l'axe des abscisses du diagramme de phases. Justifier votre construction.

4. Que représente le point T ? Calculer la variance du système au point T. Commenter la valeur trouvée.

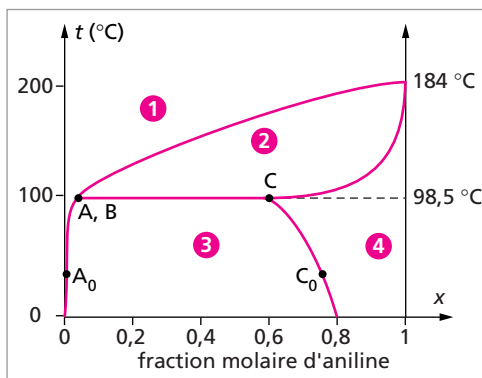
5. Dans quelle gamme de température peut-on observer la coexistence de l'eau liquide et de l'eau vapeur ? Que représente le point C ?

Exercice 10 Diagramme binaire liquide-vapeur eau : aniline

(D'après CAPES 1998)

L'eau et l'aniline sont deux liquides partiellement miscibles l'un dans l'autre. Le diagramme présenté sur la figure ci-contre illustre les équilibres de phases caractéristiques des mélanges eau-aniline à la pression atmosphérique. Celui-ci est très imprécis, au voisinage de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, pour les valeurs de la fraction molaire en aniline comprise entre $x = 0$ et $x = 0,04$.

Pour étudier ce diagramme expérimental, on pourra s'aider du diagramme théorique général présenté sur la figure page suivante.



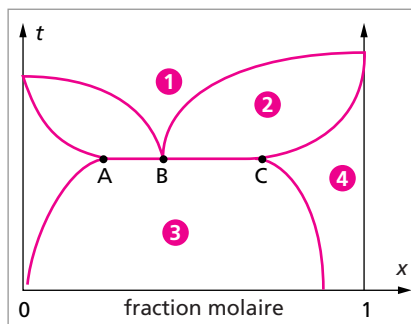
1.a. Quelles sont les portions de courbe qui indiquent que l'aniline et l'eau sont partiellement miscible à l'état liquide ?

b. La solubilité de l'aniline dans l'eau à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ est égale à $3,6\text{ g}$ d'aniline pour 100 g d'eau. Calculer la fraction molaire de l'aniline à saturation dans l'eau.

c. Évaluer la fraction molaire de l'eau à saturation dans l'aniline à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.a. Quel nom donne-t-on au point B ?

b Préciser la nature des phases dans les domaines numérotés 1, 2, 3 et 4.



3. À $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, on introduit 50 mL d'eau dans un ballon et on ajoute suffisamment d'aniline pour obtenir une fraction molaire en aniline égale à $0,50$.

a. Quelle masse d'aniline a-t-il fallu ajouter ?

b. Préciser la composition des phases en présence et leurs quantités respectives.

4. On chauffe ce mélange. Les vapeurs recueillies sont condensées et récupérées.

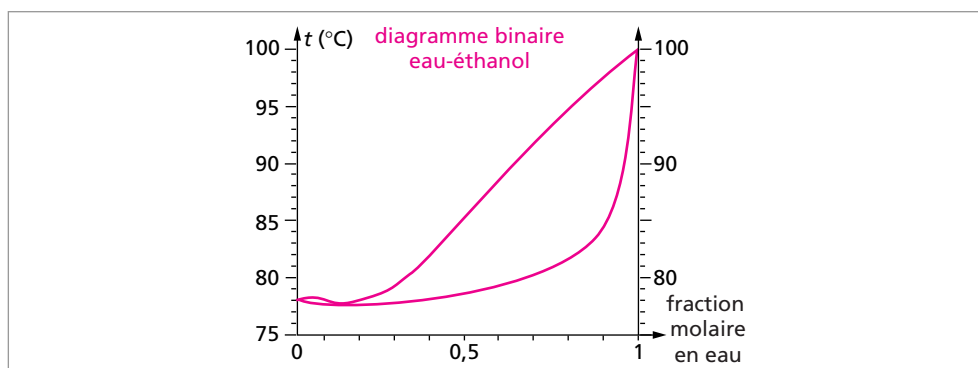
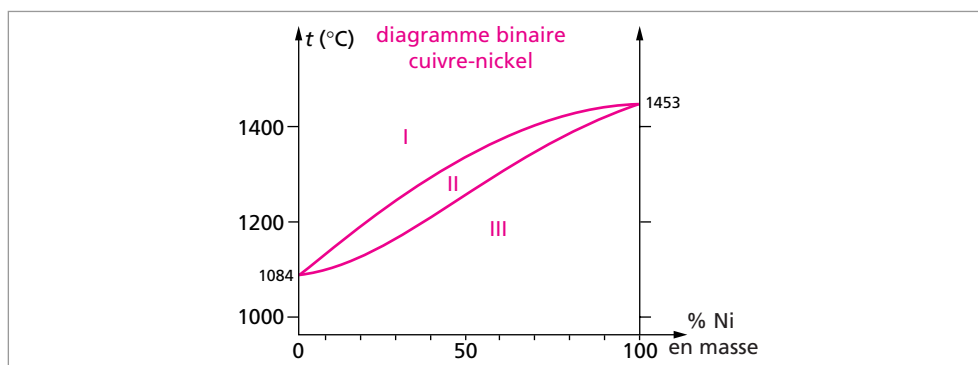
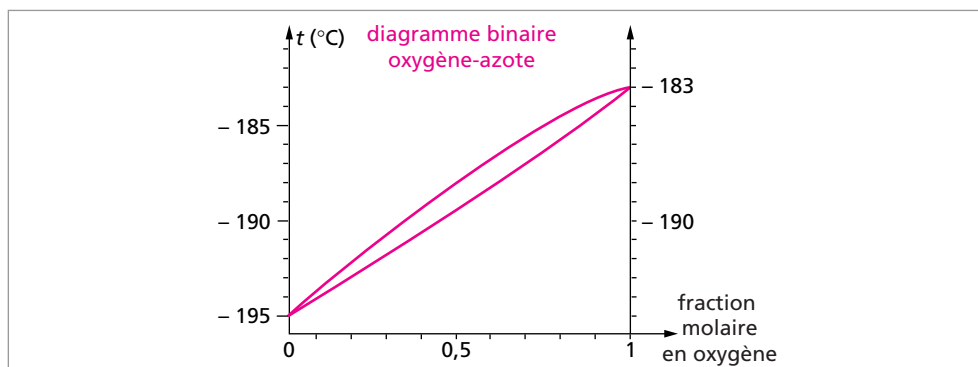
a. Que se passe-t-il à la température de $98,5\text{ }^{\circ}\text{C}$?

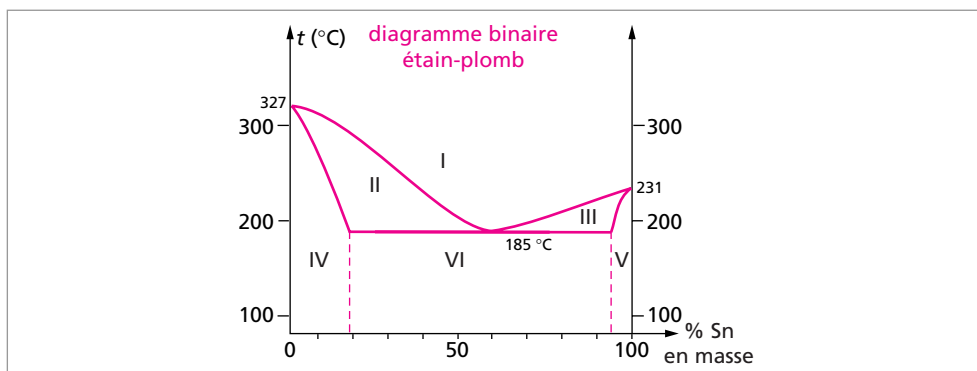
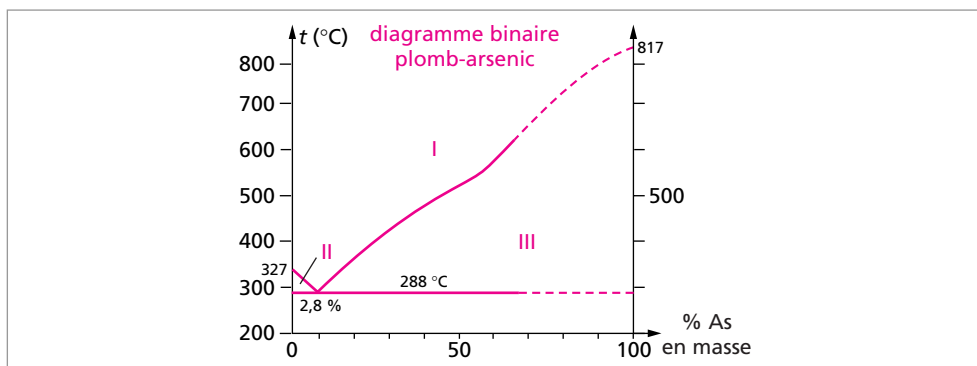
b. On maintient la source de chaleur. Comment le système va-t-il évoluer ? Décrire qualitativement l'évolution de la solution dans le ballon.

c. Une hydrodistillation du mélange étudié en 3. ($x = 0,50$) permet-elle d'extraire toute l'aniline du ballon ? Justifier brièvement la réponse.

Exercice 11 Diagrammes binaires (D'après CAPES 1994 - épreuve annulée)

On trouvera sur les figures suivantes les diagrammes binaires isobares des systèmes étudiés dans ce problème.





Distillation de l'air liquide

La production industrielle d'oxygène et d'azote met en jeu la distillation de l'air liquide.

1. Quelle est la composition de l'air en oxygène et azote ? Quels sont les autres constituants de l'air ?
2. Le diagramme binaire isobare du mélange oxygène-azote à la pression de 1 bar est constitué de deux courbes.
 - a. Comment s'appelle la courbe inférieure ? La courbe supérieure ?
 - b. On fait subir à l'air liquide une distillation fractionnée. Rappeler brièvement le principe de la séparation. Que recueille-t-on en haut et en bas de la colonne de distillation ?
3. Citer deux utilisations pour chacun de ces gaz.

L'éthanol

Le mélange binaire eau-éthanol n'est pas un mélange idéal. On donne les densités des mélanges eau-éthanol à 20 °C.

% en masse d'éthanol	0	10	25	35	45	55	65	75	85	90	100
Densité	1	0,98	0,96	0,95	0,93	0,90	0,88	0,86	0,83	0,82	0,79

4. Comment s'appelle le mélange correspondant au minimum du diagramme binaire ? Qu'obtient-on si on distille ce mélange ?
5. La préparation industrielle de l'éthanol met en jeu la distillation d'une solution aqueuse diluée d'éthanol. Quelle est la nature du distillat ? Peut-on obtenir de l'éthanol anhydre par cette méthode ?
6. Le caractère non idéal du mélange eau-éthanol a une autre conséquence sur le comportement du mélange. On mélange 50 cm^3 d'éthanol pur et 50 cm^3 d'eau. Quel est le volume de la solution obtenue ?

Les alliages cuivre-nickel

Ce sont des alliages très courants qui, suivant leur composition, sont utilisés pour le transport des matériaux corrosifs, la construction mécanique ou la fabrication des monnaies.

7. Indiquer l'état physique et la nature des alliages dans les trois domaines du diagramme.
8. Calculer les pourcentage en masse du liquide et du solide contenus dans l'alliage Cu-Ni à 40 % de Ni en masse à la température de 1250°C , ainsi que la composition en masse de ces deux phases.
9. Donner l'allure de la courbe de solidification d'un alliage à 40 % de Ni en masse.
10. Les alliages Cu-Ni sont-ils homogènes ou hétérogènes ?

Les alliages plomb-arsenic

Ces alliages sont utilisés en particulier pour fabriquer des plombs de chasse (alliage à 1 % d'arsenic).

11. Indiquer l'état physique et la nature des alliages dans les quatre domaines du diagramme.
12. Qu'a de particulier l'alliage correspondant à la composition 2,8 % d'arsenic en masse ? Comment s'appelle-t-il ? Donner l'allure de la courbe de solidification de cet alliage.
13. Les alliages Pb-As sont-ils homogènes ou hétérogènes ?

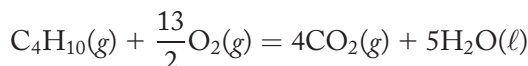
Les alliages étain-plomb

Ce sont des alliages très fusibles qui sont utilisés pour la brasure.

14. Indiquer l'état physique et la nature des alliages dans les cinq domaines du diagramme.
15. Calculer les proportions des deux phases de l'alliage eutectique, ainsi que leur composition.
16. On peut distinguer trois sortes d'alliages : à moins de 19 % de Sn, entre 19 et 94 % de Sn et à plus 94 % de Sn. Lesquels sont homogènes ?

SOLUTIONS

1. Réaction de combustion du butane gazeux :



La combustion de 10 g entraîne une variation d'enthalpie : $\Delta H = Q_p = -495,8 \text{ kJ}$

On en déduit l'enthalpie standard de combustion $\Delta_r H^\circ$: $\Delta H = Q_p = \xi \times \Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r H^\circ = \frac{Q_p}{\xi} = \frac{Q_p}{\frac{m_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{M_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}} = \frac{-495,8}{\frac{10}{4 \times 12 + 10}} = -2875,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Relation entre $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r U^\circ$: $\Delta_r H^\circ - \Delta_r U^\circ = R \times T \times \Delta_r \nu_{\text{gaz}}$

La différence, toujours faible, correspond ici au travail de compression de l'atmosphère.

$$\begin{aligned} \Delta_r U^\circ(298 \text{ K}) &= \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) - R \times T \times \Delta_r \nu_{\text{gaz}} \\ &= -2875,6 \cdot 10^3 - 8,315 \times 298 \times \left(4 - 1 - \frac{13}{2}\right) = -2866,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2. Réaction de déshydrogénation du butane : $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) = \text{C}_4\text{H}_8(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

D'après la loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_8, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g})$

L'enthalpie standard de formation du butane gazeux se calcule en utilisant la réaction de combustion précédente :

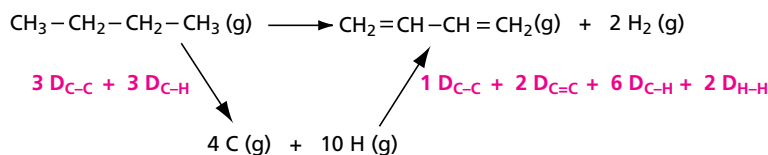
$$\Delta_r H^\circ = 4 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 5 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \ell) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g}) - \frac{13}{2} \times \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g}) = 4 \times (-394) + 5 \times (-285) - (-2875,6) = -125,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Donc pour la réaction de déshydrogénation :

$$\Delta_r H^\circ = -0,13 + 0 - (-125,4) = 125,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. Réaction :



D'après le cycle réalisé :

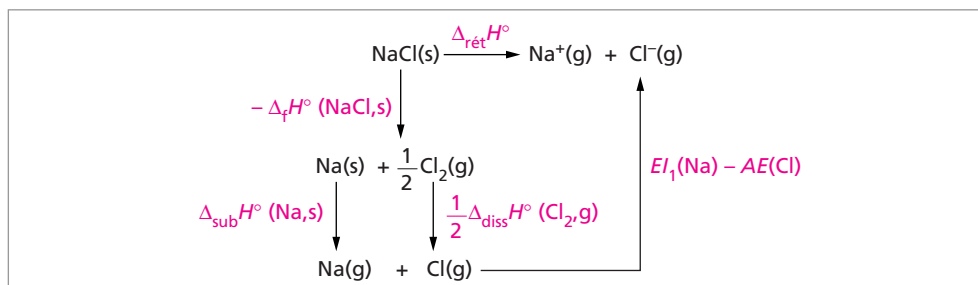
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 3 \times D_{\text{C}-\text{C}} + 10 \times D_{\text{C}-\text{H}} \\ &\quad - (D_{\text{C}-\text{C}} + 2 \times D_{\text{C}=\text{C}} + 6 \times D_{\text{C}-\text{H}} + 2 \times D_{\text{H}-\text{H}}) \end{aligned}$$

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times 345 + 4 \times 414 - 2 \times 610 - 2 \times 435 = 256 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dans la molécule de butadiène, les liaisons C—C sont conjuguées, intermédiaires entre simple et double car tous les carbones sont hybridés sp^2 . On n'en a pas tenu compte pour calculer l'enthalpie standard de réaction en considérant que l'on avait une liaison simple et deux liaisons doubles. C'est pourquoi notre valeur est un peu différente de celle trouvée dans la littérature.

2 L'enthalpie réticulaire est égale à la variation d'enthalpie de la réaction de dissociation du cristal solide en ces ions gazeux : $\text{NaCl}(s) = \text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g)$

Cycle de Born-Haber :



On en déduit :

$$\Delta_{\text{rét}} H^\circ(\text{NaCl}) = -\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}, s) + \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Na}, s) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{Cl}_2, g) + EI_1(\text{Na}) - AE(\text{Cl})$$

$$\Delta_{\text{rét}} H^\circ(\text{NaCl}) = -(-411,0) + 108,0 + \frac{1}{2} \times 242,0 + 496 - 349 = 787 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3 1. Soit la fonction d'état de Gibbs $G(T, P, \xi)$, l'enthalpie libre. La différentielle totale de la fonction :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \xi} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi} \cdot dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} \cdot d\xi$$

avec $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \xi} = -S$, entropie du système

$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi} = V$, volume

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = -A$, l'affinité chimique

$$dG = -SdT + VdP - Ad\xi$$

2. On définit l'enthalpie libre de réaction, ou l'affinité :

$$\Delta_r G = -A = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T}$$

C'est une grandeur instantanée que l'on peut calculer pour tout état intermédiaire du système en transformation. $\Delta_r G$ s'exprime en J.mol^{-1} . Elle s'exprime en fonction des potentiels chimiques des constituants du système :

$$\Delta_r G = -A = \sum_i \nu_i \mu_i$$

3. Condition d'évolution spontanée d'un système physico-chimique, en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur :

$$\Delta_r G \times d\xi < 0 \quad \text{ou} \quad A \times d\xi > 0$$

On en déduit le sens d'évolution d'un système :

si $A > 0$ ou $\Delta_r G < 0$ $d\xi > 0$ évolution des réactifs vers les produits

si $A < 0$ ou $\Delta_r G > 0$ $d\xi < 0$ évolution des produits vers les réactifs

si $A = 0$ ou $\Delta_r G = 0$ système en équilibre

4. Lorsqu'un système, siège d'une réaction chimique, est en équilibre chimique :

$$A = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta_r G = 0$$

Expression de la constante d'équilibre :

$$\Delta_r G = -A = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i (\mu_i^0 + R \times T \times \ln a_i) \quad \text{avec } a_i \text{ l'activité du constituant } i$$

A l'équilibre :

$$\Delta_r G = 0 = \sum_i \nu_i (\mu_i^0 + R \times T \times \ln a_i) = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + R \times T \times \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

$$\text{En posant : } K^\circ(T) = \prod_i a_i^{\nu_i} = \exp - \frac{\sum_i \nu_i \mu_i^0}{R \times T}$$

Exemples :

– autoprotolyse de l'eau $\text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

$$K^\circ(T) = \frac{a_{\text{H}^+_{\text{aq}}} \times a_{\text{OH}^-_{\text{aq}}}}{a_{\text{H}_2\text{O}_\ell}} = \exp - \frac{\mu_{\text{H}^+_{\text{aq}}}^0 + \mu_{\text{OH}^-_{\text{aq}}}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{O}_\ell}^0}{R \times T}$$

$$K^\circ(T) = \frac{\frac{[\text{H}^+_{\text{aq}}]}{C^\circ} \times \frac{[\text{OH}^-_{\text{aq}}]}{C^\circ}}{1} = \frac{[\text{H}^+_{\text{aq}}] \times [\text{OH}^-_{\text{aq}}]}{C^{\circ 2}} \quad \text{avec } C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

L'activité de l'eau, le solvant, est égale à 1. La dissociation d'un acide faible AH en solution aqueuse :

$$\text{AH(aq)} = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$$

$$K^\circ(T) = \frac{\frac{[\text{H}_{\text{aq}}^+]}{C^\circ} \times \frac{[\text{A}_{\text{aq}}^-]}{C^\circ}}{\frac{[\text{AH}_{\text{aq}}]}{C^\circ}} = \frac{[\text{H}_{\text{aq}}^+] \times [\text{A}_{\text{aq}}^-]}{[\text{AH}_{\text{aq}}] \times C^\circ}$$

Remarque : nous avons adopté les conventions de solutés dans une solution aqueuse diluée idéale, si ce n'est pas le cas, l'activité d'une espèce i en solution s'exprime $a_i = \gamma_i \times \frac{C_i}{C^\circ}$ où γ_i est le coefficient d'activité

4 1. $\Delta_r H_{298\text{ K}}^\circ = \Delta_f H_{298\text{ K}}^\circ(\text{Z}) - \Delta_f H_{298\text{ K}}^\circ(\text{E}) = -5,69 - (-10,05) = 4,36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta_r S_{298\text{ K}}^\circ = S_{298\text{ K}}^\circ(\text{Z}) - S_{298\text{ K}}^\circ(\text{E}) = 300,5 - (296,2) = 4,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 On en déduit l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G_{298\text{ K}}^\circ = \Delta_r H_{298\text{ K}}^\circ - T \times \Delta_r S_{298\text{ K}}^\circ$$

$$\Delta_r G_{298\text{ K}}^\circ = 4,36 \cdot 10^3 - 298 \times 4,3 = 3,078 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. Équilibre d'isomérisation pour un avancement ξ :

	E = Z	
état initial	1	—
pour un avancement ξ	1 - ξ	ξ

Les pressions partielles :

$$p_E = \frac{n_E}{n_T} \times P_T = \frac{1 - \xi}{1} \times 1 = 1 - \xi \quad p_Z = \frac{n_Z}{n_T} \times P_T = \frac{\xi}{1} \times 1 = \xi$$

On définit l'enthalpie libre du système G : $G = \sum_i n_i \mu_i$

$$G = n_E \mu_E + n_Z \mu_Z = (1 - \xi) \left(\mu_E^0 + RT \ln \frac{p_E}{p^\circ} \right) + \xi \left(\mu_Z^0 + RT \ln \frac{p_Z}{p^\circ} \right)$$

$$G = (1 - \xi) \left(\mu_E^0 + RT \ln (1 - \xi) \right) + \xi \left(\mu_Z^0 + RT \ln \xi \right)$$

3. On définit l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \mu_Z - \mu_E$$

$$\Delta_r G = \mu_Z^0 + RT \ln \frac{p_Z}{p^\circ} - \left(\mu_E^0 + RT \ln \frac{p_E}{p^\circ} \right) = \mu_Z^0 - \mu_E^0 + RT \ln \xi - RT \ln (1 - \xi)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{\xi}{1 - \xi}$$

À l'équilibre :

$$\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{\xi_{\text{eq}}}{1 - \xi_{\text{eq}}}$$

$$\frac{\xi_{\text{eq}}}{1 - \xi_{\text{eq}}} = \exp -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = \exp -\frac{3,078.10^3}{8,32 \times 298} = 0,289$$

Il vient

$$\xi_{\text{eq}} = 0,224 \text{ mol}$$

4. Soit la fonction Y défini par $Y = G - \mu_E^0$

$$Y = G - \mu_E^0 = (1 - \xi) (\mu_E^0 + RT \ln (1 - \xi)) + \xi (\mu_Z^0 + RT \ln \xi) - \mu_E^0$$

$$= \xi (\mu_Z^0 - \mu_E^0) + RT [(1 - \xi) \ln (1 - \xi) + \xi \ln \xi]$$

$$= \xi \Delta_r G^\circ + RT \ln [(1 - \xi)^{1-\xi} \xi^\xi]$$

On a représenté l'allure de la fonction $Y = f(\xi)$ sur la figure ci-contre.

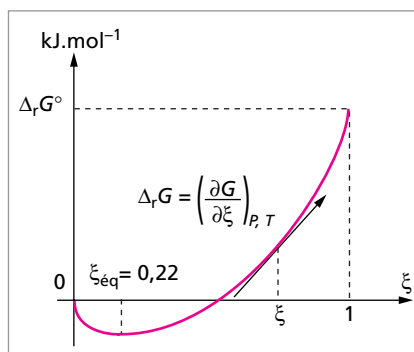
Pour $\xi = 0$ $Y = 0$

Pour $\xi = 1$ $Y = \Delta_r G^\circ$

Comme $\Delta_r G$ est défini par $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T}$, graphiquement on peut déterminer $\Delta_r G(\xi)$, grandeur instantanée à ξ donné, comme la pente à la tangente à la courbe représentant Y sur la figure ci-contre.

Pour $\xi = 0$ $\Delta_r G(\xi)$ tend vers $-\infty$

Pour $\xi = 1$ $\Delta_r G(\xi)$ tend vers $+\infty$



5 1. On définit la variance d'un système physico-chimique en équilibre comme le nombre nécessaire et suffisant de paramètres intensifs indépendants dont l'expérimentateur doit fixer la valeur pour décrire cet état d'équilibre.

Le système considéré est : $\text{CaCO}_3(s) = \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$

On peut calculer directement la variance en récapitulant les paramètres intensifs et les relations existantes :

– ici il existe trois paramètres intensifs P_T (la pression totale), T (la température) et x_{CO_2} ou p_{CO_2} (variable de composition), les deux autres composés solides étant purs dans leur phase ;

– il existe deux relations entre ces paramètres : $P_T = p_{\text{CO}_2}$ et $K^\circ(T) = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}$

Donc la variance se calcule comme le nombre de paramètres intensifs moins le nombre de relations entre eux : $v = 3 - 2 = 1$. On peut calculer la variance en utilisant le théorème de Gibbs :

$$v = (C - r) + 2 - \phi$$

C : nombre de constituants ; r : nombre d'équilibres indépendants entre les constituants ; 2 : les paramètres pression et température ; ϕ : le nombre de phases en présence.

Soit pour le système considéré, $v = (3 - 1) + 2 - 3 = 1$. On retrouve que le système est monovariant.

2.a. Enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = \Delta_f H_{298 \text{ K}}^\circ(\text{CaO}, s) + \Delta_f H_{298 \text{ K}}^\circ(\text{CO}_2, g) - \Delta_f H_{298 \text{ K}}^\circ(\text{CaCO}_3, s)$$

$$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = 178,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

b. Loi de Kirchhoff : $\frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} = \Delta_r C_p^0$ ou $\Delta_r H^\circ(T_2) - \Delta_r H^\circ(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0 dT$

avec $\Delta_r C_p^0 = \sum_i \nu_i C_{pi}^0$

Si on admet que les capacités calorifiques molaires standard à pression constante varient peu avec la température :

$$\Delta_r H^\circ(T_2) - \Delta_r H^\circ(T_1) = \Delta_r C_p^0 \times (T_2 - T_1)$$

$$\Delta_r C_p^0 = 42,8 + 37,1 - 81,9 = -2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

et

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(T) &= \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) + \Delta_r C_p^0 (T - 298) \\ &= 178,4 - 2 \times (T - 298).10^{-3} = 179,0 - 2.10^{-3} \times T \end{aligned}$$

$$\boxed{\Delta_r H^\circ(T) = 179,0 - 2.10^{-3} \times T} \quad \text{en kJ.mol}^{-1} \quad (1)$$

3.a. Expression de la constante d'équilibre :

$$K^\circ(T) = \frac{a_{\text{CaO},s} \times a_{\text{CO}_2,g}}{a_{\text{CaCO}_3,s}} = \frac{1 \times \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}}{1} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ} \quad \boxed{K^\circ(T) = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}} \quad (2)$$

À $T = 1100 \text{ K}$, la pression d'équilibre est égale à $p = 4.10^4 \text{ Pa} = 0,4 \text{ bar}$.

Donc la constante est égale à $K^\circ(1100 \text{ K}) = \frac{0,4}{1} = 0,4$.

b. La loi de Van t'Hoff : $\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{R \times T^2}$

On a établi précédemment que $\Delta_r H^\circ(T) = A - B \times T$ avec $\begin{cases} A = 179 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ B = 2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \end{cases}$

$$\begin{aligned} \int_{T_0}^T d \ln K^\circ(T) &= \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{R \times T^2} dT \\ [\ln K^\circ(T)]_{T_0}^T &= \int_{T_0}^T \left(\frac{A}{R \times T^2} - \frac{B}{R \times T} \right) dT \\ \frac{\ln K^\circ(T)}{\ln K^\circ(T_0)} &= \frac{A}{R} \times \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) - \frac{B}{R} \times \ln \frac{T}{T_0} \end{aligned}$$

en posant $T_0 = 1\,100 \text{ K}$ et $K^\circ(1\,100 \text{ K}) = 0,4$

$$\begin{aligned} \ln K^\circ(T) &= \ln K^\circ(1\,100 \text{ K}) + \frac{179.10^3}{8,31} \times \left(\frac{1}{1\,100} - \frac{1}{T} \right) - \frac{2}{8,31} \times (\ln T - \ln 1\,100) \\ &= 20,35 - \frac{21\,540}{T} - 0,241 \times \ln T \end{aligned}$$

$$\ln K^\circ(T) = 20,35 - \frac{21\,540}{T} - 0,241 \times \ln T \quad (3)$$

4.a. Expression de l'enthalpie libre standard en fonction de T :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -R \times T \times \ln K^\circ(T)$$

d'après l'expression précédente :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -R \times T \times \ln K^\circ(T) = -8,31 \times T \times \left(20,35 - \frac{21\,540}{T} - 0,241 \times \ln T \right)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = 179,0.10^3 - 169,1 \times T + 2,0 \times T \times \ln T \quad \text{en J.mol}^{-1} \quad (4)$$

Expression de l'entropie standard en fonction de T :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \times \Delta_r S^\circ(T) \quad \Delta_r S^\circ(T) = \frac{\Delta_r H^\circ(T) - \Delta_r G^\circ(T)}{T}$$

en combinant les relations (1) et (4) :

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ(T) &= \frac{(179,0.10^3 - 2 \times T) - (179,0.10^3 - 169,1 \times T + 2,0 \times T \times \ln T)}{T} \\ &= 167,1 - 2 \times \ln T \end{aligned}$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = 167,1 - 2 \times \ln T \quad \text{en J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (5)$$

b. À 298 K : $\Delta_r S^\circ(T) = 167,1 - 2 \times \ln 298 = 155,7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Or $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) = S_{298 \text{ K}}^\circ(\text{CaO}, s) + S_{298 \text{ K}}^\circ(\text{CO}_2, g) - S_{298 \text{ K}}^\circ(\text{CaCO}_3, s)$

Il vient :

$$S_{298\text{ K}}^{\circ}(\text{CaCO}_3, s) = S_{298\text{ K}}^{\circ}(\text{CaO}, s) + S_{298\text{ K}}^{\circ}(\text{CO}_2, g) - \Delta_r S^{\circ}(298\text{ K})$$

$$= 38,1 + 213,7 - 155,7$$

$$S_{298\text{ K}}^{\circ}(\text{CaCO}_3, s) = 96,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

5.

	$\text{CaCO}_3(s) = \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$		
état initial (mol)	0,1	—	—
équilibre (mol)	$0,1 - \xi$	ξ	ξ

Calcul de l'avancement : $K^{\circ}(T) = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\circ}}$ $p_{\text{CO}_2} = K^{\circ}(1\,100\text{ K}) \times p^{\circ} = 0,4\text{ bar}$

Le gaz est supposé parfait : $p_{\text{CO}_2} \times V = \xi \times R \times T$

$$\xi = \frac{p_{\text{CO}_2} \times V}{R \times T} = \frac{0,4 \cdot 10^5 \times 10 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 1\,100} = 0,044\text{ mol}$$

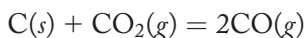
Composition du système à l'équilibre : $n_{\text{CaCO}_3} = 0,056\text{ mol}$; $n_{\text{CaO}} = n_{\text{CO}_2} = 0,044\text{ mol}$

6. À 1 100 K, l'enthalpie standard de réaction est égale à :

$$\Delta_r H^{\circ}(1\,100\text{ K}) = 179 - 2 \cdot 10^{-3} \times 1\,100 = 176,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction est endothermique. D'après le principe de Le Châtelier, l'équilibre de dissociation sera favorisé par une élévation de température.

7. Un nouvel équilibre se produit dû à la présence de carbone avec le CO_2 :



C'est l'équilibre de Boudouard.

6 1. Bilan de matière :

	$\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) = 2\text{NH}_3(g)$			$n_{\text{gaz}}^{\text{total}}$
état initial	y	$n - y$	—	n
équilibre	$y - z$	$n - y - 3z$	$2z$	$n - 2z$

$$p_1 = p_{\text{N}_2} = \frac{y - z}{n - 2z} P \quad p_2 = p_{\text{H}_2} = \frac{n - y - 3z}{n - 2z} P \quad p_3 = p_{\text{NH}_3} = \frac{2z}{n - 2z} P$$

Si on suppose que $n = 4y$, on se place au départ avec un mélange stœchiométrique :

	$\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) = 2\text{NH}_3(g)$			$n_{\text{gaz}}^{\text{total}}$
état initial	y	$3y$	—	$4y$
équilibre	$y - z$	$3y - 3z$	$2z$	$4y - 2z$

$$\text{L'avancement de la réaction : } \xi = \frac{\Delta n_{\text{NH}_3}}{\nu_{\text{NH}_3}} = \frac{2z}{2} = z$$

2. Le taux de réaction ou d'avancement est défini comme :

$$\tau = \frac{\text{nombre de mole de N}_2 \text{ ayant réagi}}{\text{nombre de mole de N}_2 \text{ initial}} = \frac{z}{y} = x$$

Nouvelle expression des pressions partielles :

$$p_1 = \frac{1-x}{4-2x}P$$

$$p_2 = \frac{3-3x}{4-2x}P$$

$$p_3 = \frac{2x}{4-2x}P$$

3. Constante d'équilibre :

$$K_T = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\circ}\right)^2}{\frac{p_{\text{N}_2}}{p^\circ} \times \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}\right)^3} = \frac{p_3^2 \times p^{\circ 2}}{p_1 p_2^3} = \frac{(2x)^2 (4-2x)^2 p^{\circ 2}}{(1-x)(3-3x)^3 P^2}$$

finalement

$$K_T = \frac{16x^2(2-x)^2}{27(1-x)^4} \times \frac{p^{\circ 2}}{P^2} \quad (1)$$

Relation entre K_T° et $K_p(T)$: $K_T^\circ = \frac{p_3^2 \times p^{\circ 2}}{p_1 p_2^3} = K_p(T) \times p^{\circ 2}$

4. On pose $a = \frac{P}{p^\circ} \sqrt{\frac{27}{16} K_T^\circ}$

La relation (1) devient : $\frac{P^2}{p^{\circ 2}} \frac{27}{16} K_T^\circ = \frac{x^2(2-x)^2}{(1-x)^4} \Rightarrow a^2 = \frac{x^2(2-x)^2}{(1-x)^4}$

$$\Rightarrow a = \frac{x(2-x)}{(1-x)^2} \Rightarrow a(1-x)^2 = x(2-x) \Rightarrow (a+1)x^2 - 2(a+1)x + a = 0$$

$$\Rightarrow x^2 - 2x + \frac{a}{a+1} = 0$$

équation du second degré qui admet deux racines : $x = 1 \pm \frac{1}{\sqrt{a+1}}$

Comme x est un taux d'avancement, $x \leq 1$

donc la seule racine acceptable chimiquement est : $x = 1 - \frac{1}{\sqrt{a+1}}$

Dans le cas où $a \ll 1$: $\frac{1}{\sqrt{a+1}} = (1+a)^{-1/2} \approx 1 - \frac{1}{2}a$

$$\text{et } x = 1 - \frac{1}{\sqrt{a+1}} \approx 1 - \left(1 - \frac{1}{2}a\right) = \frac{a}{2} \quad x = \frac{a}{2}$$

5.a. Expression de l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -R \times T \times \ln K_T^\circ$$

$$\text{d'où } \Delta_r G^\circ(T) = -8,32 \times T \times \left(\frac{11\,050}{T} - 23,8 \right) = -91\,936 + 198 \times T$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = -91\,936 + 198 \times T$$

$$\text{comme } \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \times \Delta_r S^\circ(T)$$

Par identification, il vient :

$$\begin{cases} \Delta_r H^\circ = -91\,936 \text{ J.mol}^{-1} \\ \Delta_r S^\circ = -198 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1} \end{cases}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est exothermique.

$\Delta_r S^\circ < 0$, car le nombre de moles gazeuses diminue au cours de la réaction, donc il y a une diminution du désordre.

b. On se place dans le cas où $a \ll 1$, il vient :

$$x(T) = \frac{a}{2} = \frac{P}{2p^\circ} \sqrt{\frac{27}{16} K_T^\circ} = \frac{P}{2p^\circ} \sqrt{\frac{27}{16} \exp\left(\frac{11\,050}{T} - 23,8\right)}$$

On trouve que x est une fonction décroissante de T à P donnée.

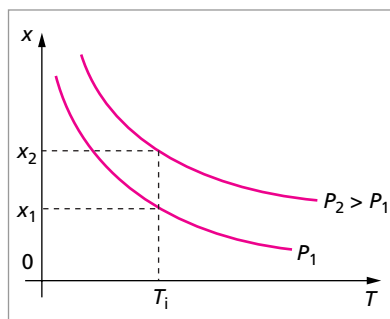
L'allure des graphes isobares $x = f(T)$ à P donnée est représentée sur la figure ci-contre.

On retrouve les lois de Le Chatelier et Van't Hoff :

À P donnée, quand la température augmente, x (le taux d'avancement) diminue. Or la réaction étant exothermique, $\Delta_r H^\circ < 0$.

Rappel de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K_T^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R \times T^2}$$



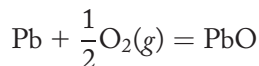
si $\Delta_r H^\circ < 0$, K_T° est une fonction décroissante de la température ;

si $\Delta_r H^\circ > 0$, K_T° est une fonction croissante de la température.

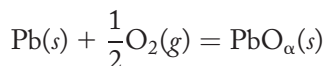
À T_i donnée, si P augmente, x augmente.

On rappelle que le principe de Le Chatelier stipule qu'un système subissant une contrainte se déplace de manière à s'opposer à cette contrainte ou à en minimiser les effets. Donc une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles gazeuses, soit ici dans le sens de la synthèse de l'ammoniac.

7 1. Le diagramme représente l'évolution de $\Delta_r G^\circ(T)$ pour la réaction :



Pour la frontière 1 le plomb est solide et l'oxyde de plomb est solide sous la variété allotropique α , soit à l'équilibre, la température est inférieure à 600 K :



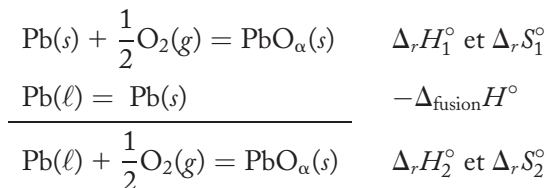
Calcul des grandeurs thermodynamiques :

$$\begin{aligned}\Delta_r H_1^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{PbO}_\alpha, s) - \Delta_f H^\circ(\text{Pb}, s) - \frac{1}{2} \times \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g) \\ &= -219,0 - (0) - \frac{1}{2} \times (0) = -219,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta_r S_1^\circ &= S^\circ(\text{PbO}_\alpha, s) - S^\circ(\text{Pb}, s) - \frac{1}{2} \times S^\circ(\text{O}_2, g) \\ &= 66,5 - (64,8) - \frac{1}{2} \times (204,8) = -100,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de T , la fonction 1 s'exprime :

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = -219,0 + 100,7 \cdot 10^{-3} \times T \quad \text{en kJ.mol}^{-1}$$

Pour la frontière 2 le plomb est maintenant à l'état liquide, température supérieure à 600 K, pas de changement pour l'oxyde de plomb :



avec $\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r H_1^\circ - \Delta_{\text{fusion}}H^\circ = -219,0 - (5,1) = -224,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_2^\circ = \Delta_r S_1^\circ - \frac{\Delta_{\text{fusion}}H^\circ}{T_{\text{fusion}}} = -100,7 - \left(\frac{5100}{600} \right) = -109,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Expression de la fonction 2 :

$$\Delta_r G_2^\circ(T) = -224,1 + 109,2 \cdot 10^{-3} \times T \quad \text{en kJ.mol}^{-1}$$

2. Il existe différentes formes physiques pour le plomb :

température	600 K	
forme physique	Pb solide	Pb liquide

et différentes formes physiques pour l'oxyde de plomb :

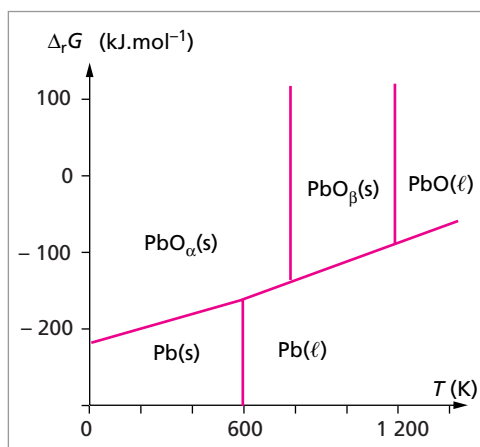
température	762 K	1 159 K	
forme physique	PbO α solide	PbO β solide	PbO liquide

La frontière 5 correspond à la fusion du plomb : $T = 600$ K.

La frontière 6 correspond à la transition entre la forme α et la forme β de l'oxyde de plomb : $T = 762$ K.

La frontière 7 correspond à la fusion de l'oxyde de plomb : $T = 1\,159$ K.

Sur les frontières, il y a coexistence des différentes espèces en équilibre. On observe plusieurs domaines sur le diagramme qui correspondent chacune à une espèce donnée, l'oxyde se situant dans la partie supérieure du diagramme. On a repris schématiquement le diagramme d'Ellingham du couple PbO/Pb en précisant les espèces existantes dans chaque domaine :



3. Étude du couple $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$: sur tout le domaine de température $[0 \text{ K}, 1\,400 \text{ K}]$ Ag_2O est solide, par contre la température de fusion de l'argent, $1\,235 \text{ K}$, est comprise dans le domaine.

Pour $T < 1235\text{K}$, l'équilibre est :

$$2\text{Ag}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{Ag}_2\text{O}(s)$$

$$\Delta_r H_8^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Ag}_2\text{O}, s) - 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{Ag}, s) - \frac{1}{2} \times \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g)$$

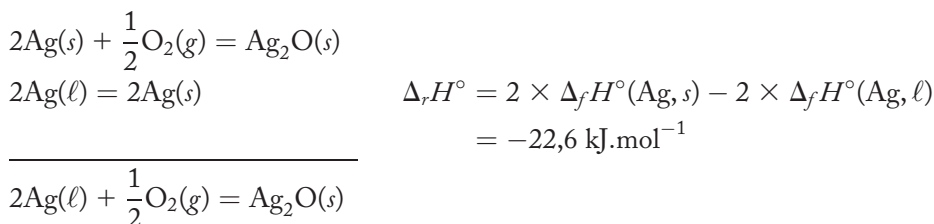
$$= -31 - 2 \times (0) - \frac{1}{2} \times (0) = -31 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_8^\circ = S^\circ(\text{Ag}_2\text{O}, s) - 2 \times S^\circ(\text{Ag}, s) - \frac{1}{2} \times S^\circ(\text{O}_2, g)$$

$$= 121,3 - 2 \times (42,5) - \frac{1}{2} \times (204,8) = -66,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

L'équation de la frontière 8 est : $\Delta_r G_8^\circ(T) = -31 + 66,1 \cdot 10^{-3} \times T$ en kJ.mol^{-1}

Pour $T > 1235 \text{ K}$, l'équilibre est :

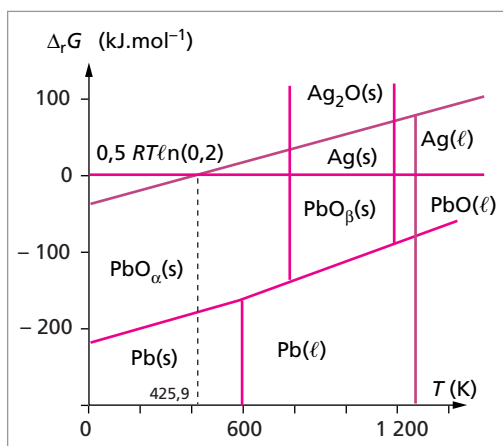


$$\Delta_r H_9^\circ = \Delta_r H_8^\circ - 22,6 = -53,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_9^\circ = -66,1 + \frac{-22,6 \cdot 10^3}{1235} = -84,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

L'équation de la frontière 9 est : $\Delta_r G_9^\circ(T) = -53,6 + 84,4 \cdot 10^{-3} \times T$ en kJ.mol^{-1}

On a superposé les deux couples sur le diagramme suivant :



4. Pour tous les équilibres étudiés :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(T) &= -R \times T \times \ln K^\circ(T) = -R \times T \times \ln \frac{1}{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right)^{1/2}} \\ &= R \times T \times \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right)^{1/2}\end{aligned}$$

À p_{O_2} donné, on peut tracer les isobares sur le diagramme précédent, à savoir les fonctions :

$$f(T) = A \times T \quad \text{avec } A \text{ constant à } p_{\text{O}_2} \text{ donnée} \quad A = R \times \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right)^{1/2}$$

On a placé sur la figure précédente l'isobare correspondant à $p_{\text{O}_2} = 0,2$ bar.

L'isobare est toujours située au-dessus du diagramme pour le couple PbO/Pb. Cela signifie qu'à cette pression, sur le domaine de température considéré, Pb s'oxyde totalement en PbO seule espèce stable.

$$\Delta_r G^\circ(T) < R \times T \times \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right)^{1/2} \Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) - R \times T \times \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right)^{1/2} < 0$$

$\Rightarrow \Delta_r G < 0$ évolution dans le sens $\xrightarrow{1}$, formation de l'oxyde.

L'isobare coupe le diagramme du couple $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ à la température $T = 425,9$ K.

Pour $T < 425,9$ K, Ag s'oxyde en Ag_2O . Cette réaction est cependant très lente.

Pour $T > 425,9$ K, Ag est stable.

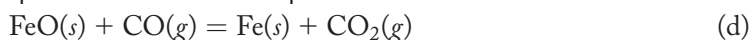
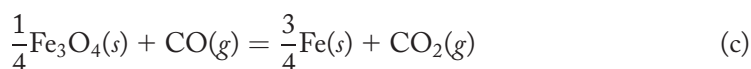
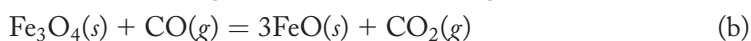
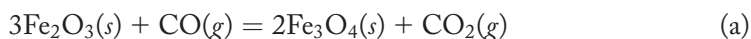
On justifie ainsi théoriquement le procédé de coupellation :

- on soumet le mélange Pb-Ag à un violent courant d'air à la température de $1\,100^\circ\text{C}$, soit $1\,373$ K ;
- seul le plomb est oxydé en PbO ;
- on obtient un mélange liquide Ag-PbO ;
- l'oxyde de plomb moins dense surnage et peut être séparé de l'argent.

5. On a déjà dit que l'argent était stable, sous une pression courante de $0,2$ bar, à des températures supérieures à 426 K. Donc dans des conditions usuelles, vers 298 K, il s'oxyde en Ag_2O . Comme ce phénomène est cinétiquement très lent, on peut quand même utiliser l'argent comme métal précieux.

L'oxydation lente produisant une couche noire à la surface des pièces en argent, il faudra prévoir régulièrement de refaire l'argenterie !

8 1. Équilibres de réductions des oxydes du fer :

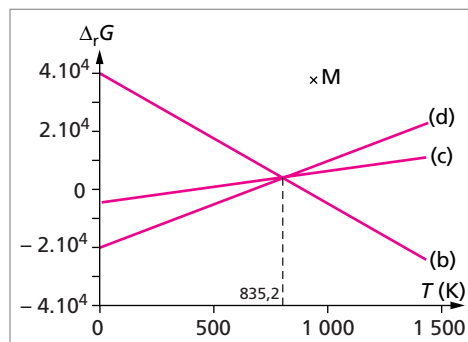


2. $\Delta_r G_a^\circ(T) = -42,6 \cdot 10^3 - 58,9 \times T$

donc quel que soit T , $\Delta_r G_a^\circ \ll 0 \Rightarrow K_a^\circ(T) \gg 1$ et la réaction (a) est quasi totale dans le sens de la réduction.

L'oxyde Fe_2O_3 étant totalement réduit par le monoxyde de carbone, on ne prendra en compte que les équilibres (b), (c) et (d) dans la suite du problème.

3. Les fonctions $\Delta_r G_b^\circ(T)$, $\Delta_r G_c^\circ(T)$ et $\Delta_r G_d^\circ(T)$ sont représentés sur le graphe suivant :



4.a. Point particulier A, intersection des trois droites :

$$\begin{cases} \Delta_r G_b^\circ(T) = 39,3 \cdot 10^3 - 45,1 \times T \\ \Delta_r G_c^\circ(T) = -4,8 \cdot 10^3 + 7,7 \times T \\ \Delta_r G_d^\circ(T) = -19,5 \cdot 10^3 + 25,3 \times T \end{cases} \Rightarrow T_A = \frac{(39,3 + 4,8) \cdot 10^3}{7,7 + 45,1} = 835,2 \text{ K}$$

b. Au point A coexistent les trois espèces du fer : Fe_3O_4 , FeO et Fe en équilibre



L'équation est obtenue en combinant par exemple (b) – (d).

Pour $T = T_A$, les trois composés sont en équilibres et coexistent.

Pour $T < T_A$, FeO se dismute en Fe_3O_4 et Fe , évolution sens \leftarrow .

Pour $T > T_A$, FeO est stable.

c. Calcul de la variance du système avec le théorème de Gibbs :

$$v = (3 - 1) + 2 - 3 = 1$$

– 3 composés Fe_3O_4 , FeO et Fe

– 1 équilibre chimique

– 2 paramètres intensifs P et T

– 3 phases, les trois solides sont purs dans leur phase

Le système est monovariant. Cependant, il ne contient que des espèces condensées, solides, donc non sensibles à la pression. La pression n'est pas un facteur d'équilibre. Quelle que soit la pression, l'équilibre n'existe qu'à la température T_A .

Remarque : on peut également considérer le système constitué des 5 espèces Fe_3O_4 , FeO , Fe , CO et CO_2 . Il existe alors 2 équilibres indépendants entre ces espèces. En effet $(b) + 3(d) = 4(c)$

$$v = (5 - 2) + 2 - 4 = 1$$

- 5 composés
- 2 équilibres chimiques indépendants
- P et T
- 4 phases, 3 phases solides et 1 phase gazeuse.

On retrouve que le système est monovariant. Comme pour les équilibres, $\Delta v_{\text{gaz}} = 0$, la pression n'est pas facteur d'équilibre.

5. On définit l'affinité :

$$A = -\Delta_r G = -(\Delta_r G^\circ(T) + R \times T \times \ln K^\circ(T)) = -\Delta_r G^\circ(T) - R \times T \times \ln \frac{\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}}{\frac{p_{\text{CO}}}{p^\circ}}$$

soit $A = R \times T \times \ln \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} - \Delta_r G^\circ(T)$

6. Soit un point M figuratif sur le graphe précédent, $M(T, y)$ tel que :

$$\ln \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{y}{R \times T} \Rightarrow y = R \times T \times \ln \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \Rightarrow A = y - \Delta_r G^\circ(T)$$

Si le point M est situé au-dessus de la droite $\Delta_r G_1^\circ(T)$ pour un équilibre donné

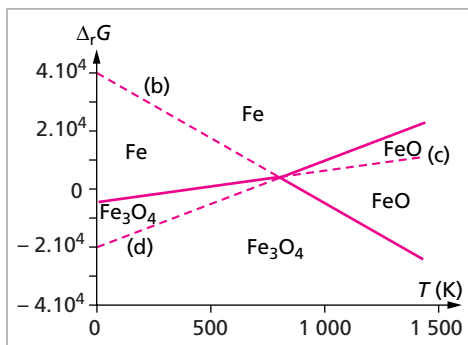
$$A = y - \Delta_r G_1^\circ(T) > 0 \Rightarrow A > 0 \text{ critère d'évolution} \Rightarrow d\xi > 0$$

soit une évolution du système dans le sens $\xrightarrow{1}$, vers la formation de l'espèce réduite.

Pour le point M placé sur le diagramme précédent, en tenant compte de sa position par rapport aux trois droites, on peut déduire quelle est l'espèce stable dans cette région :

$$\begin{cases} (b) : \text{évolution } \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \\ (c) : \text{évolution } \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe} \\ (d) : \text{évolution } \text{FeO} \rightarrow \text{Fe} \end{cases} \Rightarrow \text{seule espèce stable Fe}$$

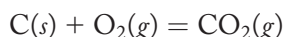
On a indiqué chaque espèce stable pour les six régions du diagramme :



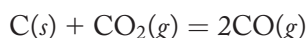
$$7. \Delta_r G_b^\circ(1000 \text{ K}) = 39,3 \cdot 10^3 - 45,1 \times 1000 = -5800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_b^\circ(1000 \text{ K}) = \exp \left(-\frac{\Delta_r G_b^\circ(1000 \text{ K})}{R \times 1000} \right) = 2,0$$

8. L'air chaud suroxygéné oxyde une partie du coke en dioxyde de carbone selon :



Dans les conditions T et P du haut-fourneau s'établit l'équilibre de Boudouard, source de monoxyde de carbone :

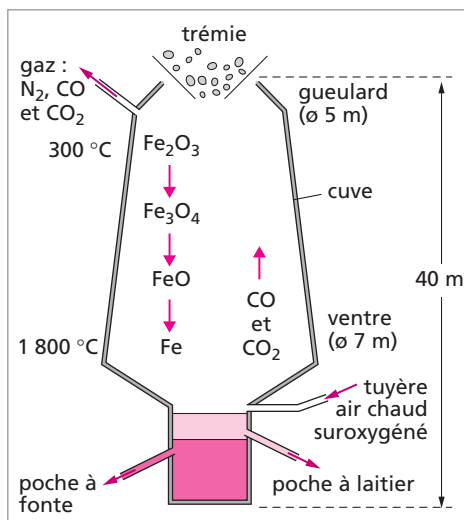


Mouvement descendant des charges solides :

- le coke (C)
- le minerai (Fe_3O_4 , Fe_2O_3)
- le fondant

Mouvement ascendant des gaz :

- l'air suroxygéné
- les oxydes de carbones (CO, CO_2)
- formés au contact du coke



9 1. Voir figure de l'énoncé.

2.	frontière	transformation	nom
	(1)	solide \rightarrow vapeur	sublimation
	(2)	solide \rightarrow liquide	fusion
	(3)	liquide \rightarrow vapeur	ébullition

3. À la pression atmosphérique, soit $p = 1,013 \text{ bar}$, la glace fond à 0°C et l'eau bout à 100°C .

On trace une horizontale sur le graphe à $p = 1,013 \text{ bar}$, elle coupe la frontière (2) à $T = 0^\circ \text{C}$ et la frontière (3) à $T = 100^\circ \text{C}$. Voir figure de l'énoncé.

4. Le point est appelé « point triple ». En ce point et seulement en ce point coexistent les trois états de l'eau solide-liquide-gaz en équilibre.

Calcul de la variance avec le théorème de Gibbs :

$$v = (3 - 2) + 2 - 3 = 0$$

– 3 états physiques de l'eau : $\text{H}_2\text{O}(s)$, $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ et $\text{H}_2\text{O}(v)$

– 3 équilibres $S = L$, $S = V$ et $L = V$, mais seulement 2 équilibres indépendants P et T

– 3 phases.

Le système est invariant. Les trois états en équilibre ne peuvent exister qu'en ce point triple particulier imposé par la nature.

5. L'eau liquide et l'eau vapeur coexistent sur la frontière (3), soit du point T au point C : existence de l'équilibre $L = V$ pour $T \in [0,01\text{ °C}; 374\text{ °C}]$. Le point C est le « point critique » au-delà duquel on ne distingue plus la phase liquide de la phase vapeur. On parle d'état supercritique.

10 1.a. Le diagramme présente une zone de démixtion, le domaine 3, montrant que l'eau et l'aniline sont deux liquides partiellement miscibles. Cette zone de démixtion est délimitée par deux courbes à gauche et à droite, ainsi que la courbe d'ébullition en haut.

b. Fraction molaire de l'aniline à saturation dans l'eau à 25 °C :

$$x_{\text{aniline}} = \frac{n_{\text{aniline}}}{n_{\text{aniline}} + n_{\text{eau}}} = \frac{\frac{3,6}{93}}{\frac{3,6}{93} + \frac{100}{18}} = 6,9 \cdot 10^{-3}$$

c. À 25 °C, la zone de démixtion est limitée à gauche par le point A₀ donnant la composition en aniline dans une solution aqueuse saturée, et à droite par le point C₀ pour une solution d'aniline saturée en eau.

On lit graphiquement au point C₀ : $x_{\text{aniline}} = 0,76$

Donc la composition en eau est : $x_{\text{eau}} = 1 - x_{\text{aniline}} = 0,24$

$$x_{\text{eau}} = 0,24$$

2.a. Le point B est appelé point d'hétéroazéotropie.

b. Nature des phases dans les différents domaines :

(1) : phase vapeur

(2) : 2 phases en équilibre, phase vapeur + une phase liquide (aniline saturée en eau)

(3) : 2 phases liquides (phase aqueuse saturée en aniline + aniline liquide saturée en eau)

(4) : une phase liquide d'aniline contenant de l'eau.

$$\begin{aligned} 3.a. \quad x_{\text{aniline}} = 0,5 &= \frac{n_{\text{aniline}}}{n_{\text{aniline}} + n_{\text{eau}}} = \frac{\frac{m}{93}}{\frac{m}{93} + \frac{50}{18}} \\ m &= \frac{\frac{0,5 \times 50}{18}}{\frac{1}{93} - \frac{0,5}{93}} = 258,3 \text{ g} \end{aligned}$$

masse d'aniline à introduire : $m_{\text{aniline}} = 258,3 \text{ g}$

b. À 25 °C, pour une composition $x_{\text{aniline}} = 0,5$, le point figuratif se trouve dans la zone de démixtion. Il y a donc deux phases en présences :

– une phase liquide L_1 aqueuse saturée en aniline dont la composition est celle du point A_0

$$x_{\text{aniline}} = 6,9 \cdot 10^{-3} \quad \text{voir question 1.b.}$$

– une phase liquide L_2 riche en aniline saturée en eau dont la composition est donnée par le point C_0

$$x_{\text{eau}} = 0,24 \quad \text{voir question 1.c.}$$

Pour déterminer les quantités respectives des deux phases, on utilise la règle des moments :

$$\frac{n_{L_1}}{n_{L_2}} = \frac{x_{C_0} - x}{x - x_{A_0}} = \frac{0,76 - 0,5}{0,5 - 6,9 \cdot 10^{-3}} = 0,53$$

Et le nombre total de moles introduites est :

$$n_T = n_{\text{eau}} + n_{\text{aniline}} = \frac{50}{18} + \frac{258,3}{93} = 5,56 \text{ mol}$$

Il faut résoudre le système :

$$\begin{cases} \frac{n_{L_1}}{n_{L_2}} = 0,53 \\ n_{L_1} + n_{L_2} = 5,56 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n_{L_2} = 3,63 \text{ mol} \\ n_{L_1} = 1,93 \text{ mol} \end{cases}$$

4.a. En chauffant le mélange précédent, la température des deux liquides augmente jusqu'à 98,5 °C. Il apparaît alors la première bulle de gaz dont la composition est celle du point d'hétéroazéotropie B.

Le système est alors un invariant.

On a en équilibre :

- une phase vapeur de composition x_B ;
- une phase liquide riche en eau de composition x_A ;
- une autre phase liquide riche en aniline de composition x_C .

b. On continue le chauffage, la température du mélange se maintient à 98,5 °C tant que les trois phases sont en présence (invariant).

Lorsque disparaît la dernière goutte du liquide L_1 riche en eau, de composition x_A , la température augmente à nouveau. Le point figurant le mélange phase gazeuse+liquide riche en aniline se déplace dans le fuseau ② du diagramme binaire. La solution liquide dans le ballon s'enrichit en aniline, sa composition se lit sur la frontière ② - ④

c. Non, car on n'élimine que la phase aqueuse saturée en aniline et non l'aniline saturée en eau.

Il faudrait se placer à une composition inférieure au point B d'hétéroazéotropie.

11 1. Composition de l'air (en volume) :

N₂ 78 %

O₂ 21 %

Ar 0,93 %

CO₂ 0,03 %

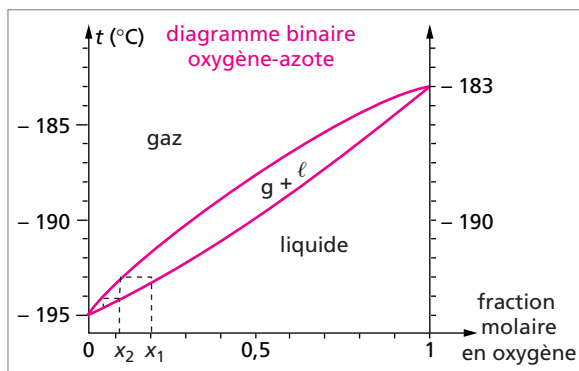
+ Ne, He, H₂, Kr, Xe ...

2.a. Courbe inférieure : température d'apparition de la première bulle de gaz lors du chauffage d'un mélange liquide (courbe d'ébullition).

Courbe supérieure : température d'apparition de la première goutte de liquide lors du refroidissement d'un mélange gazeux (courbe de rosée).

b. On lit sur le diagramme à $x = 0$ la température d'ébullition du diazote, $T_{\text{N}_2}^{\text{ébul}} = -195\text{ °C}$, et à $x = 1$ celle du dioxygène, $T_{\text{O}_2}^{\text{ébul}} = -183\text{ °C}$. Donc le diazote est plus volatil que le dioxygène.

Lorsque l'on chauffe de l'air liquide, c'est-à-dire un mélange binaire N₂-O₂ de composition en dioxygène $x_1 = 0,21$, la température s'élève jusqu'à la courbe d'ébullition où apparaît la première bulle de gaz qui a une composition x_2 moins riche en O₂ que le liquide initial, sa composition se lisant sur la courbe de rosée.



La phase vapeur est extraite puis recondensée. La phase liquide obtenue portée à ébullition est elle en équilibre avec un gaz encore moins riche en dioxygène.

En réalisant plusieurs fois ce processus, on peut théoriquement extraire ainsi le composé le plus volatil du mélange, soit ici le diazote.

En pratique, on réalise une distillation fractionnée avec une colonne à plateaux placée au-dessus d'un ballon contenant le mélange à distiller. Le ballon est porté à la température d'ébullition du mélange initial, et on crée un gradient de température dans la colonne.

On récupère en haut de la colonne le composé le plus volatil que l'on peut condenser à travers un réfrigérant.

Il reste dans le ballon le composé le moins volatil.

3. Utilisation du diazote : atmosphère inerte, liquide cryogénique.

Utilisation du dioxygène : air suroxygéné dans la sidérurgie, agent oxydant dans l'industrie chimique (synthèse H_2SO_4 , HNO_3 ...), applications médicales du dioxygène.

4. Le diagramme binaire eau-éthanol présente deux fuseaux et un minimum, appelé point d'azéotropie. Lors de l'ébullition isobare d'un mélange liquide ayant la composition de l'azéotrope, le gaz produit a la même composition que le liquide. Etymologiquement, « azéotrope » vient du grec et signifie bouillir sans changer. Le liquide bout à température constante jusqu'à disparition de la dernière goutte de liquide. On ne peut donc pas distiller l'azéotrope pour tenter de séparer les deux constituants du mélange.

5. Lorsque l'on distille une solution aqueuse diluée d'éthanol, on récupère un distillat contenant le mélange azéotrope. Pas de possibilité d'obtention d'éthanol anhydre par cette méthode.

Pour obtenir de l'éthanol « absolu », il faut distiller un mélange ternaire eau-éthanol-benzène.

6. Propriétés de l'eau : $d_{\text{eau}} = 1$; masse volumique $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg.L}^{-1}$

Propriétés de l'éthanol : $d_{\text{éthanol}} = 0,79$; masse volumique $\rho_{\text{éthanol}} = 0,79 \text{ kg.L}^{-1}$

Masse total du mélange obtenu :

$$\begin{aligned} m_T &= m_{\text{eau}} + m_{\text{éthanol}} = \rho_{\text{eau}} \times V_{\text{eau}} + \rho_{\text{éthanol}} \times V_{\text{éthanol}} \\ &= 1\,000 \times 0,05 + 790 \times 0,05 = 89,5 \text{ g} \end{aligned}$$

soit un pourcentage massique en éthanol :

$$\% \text{ éthanol} = \frac{m_{\text{éthanol}}}{m_{\text{eau}} + m_{\text{éthanol}}} = \frac{790 \times 0,05}{1\,000 \times 0,05 + 790 \times 0,05} = 44,1 \%$$

La densité d'un tel mélange est : $d \approx 0,93$ donc le volume du mélange est égal à :

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{m}{d \times \rho_{\text{eau}}} = \frac{89,5}{0,93 \times 1\,000} = 96,2 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$V = 96,2 \text{ mL}$$

7. Le diagramme présente un mono-fuseau. Les deux solides sont miscibles en toute proportion.

Dans la zone I, il existe une seule phase liquide. Dans la zone II, le liquide est en équilibre avec une phase solide homogène, soit deux phases en présence. La courbe supérieure, le *liquidus* donne la composition de la phase liquide, et la courbe inférieure, le *solidus* celle de la phase solide. Dans la zone III, il existe un alliage homogène Cu-Ni, donc une seule phase.

8. On a figuré sur le diagramme Cu-Ni le point B de coordonnées ($x = 40\%$; $t = 1250\text{ °C}$). Il est situé dans le fuseau donc correspond à un mélange en équilibre d'une phase liquide dont la composition est donnée par le point A et d'une phase solide dont la composition est donnée par le point C.

On lit sur le graphe : $x_A = 34\%$ et $x_C = 52\%$

En utilisant le théorème des moments :

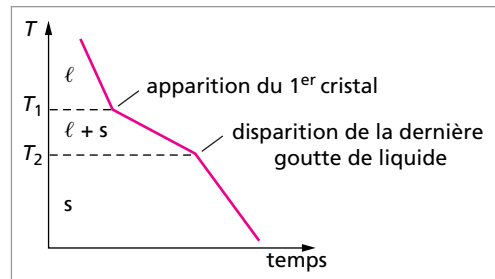
$$\frac{m_L}{m_S} = \frac{x_C - x_B}{x_B - x_A} = 2,0$$

on obtient le système :

$$\begin{cases} \frac{m_L}{m_S} = 2,0 \\ m_L + m_S = 100\% \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} m_L = 67\% \\ m_S = 33\% \end{cases}$$

9. La courbe de solidification d'un alliage Cu-Ni à 40 % en nickel est représentée sur la figure ci-contre.

Le mélange liquide se refroidit jusqu'à la température $T_1 = 1282\text{ °C}$ où débute la solidification. La température du mélange liquide-solide diminue jusqu'à la température $T_2 = 1196\text{ °C}$ où disparaît la dernière goutte liquide. Puis le solide se refroidit régulièrement.

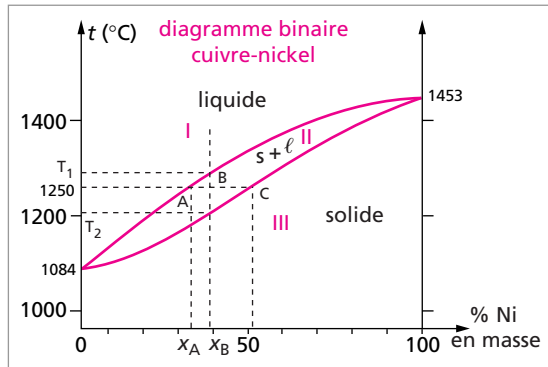


10. Comme on l'a déjà noté, les deux solides sont miscibles. Donc tous les alliages cuivre-nickel sont homogènes.

11. Phase(s) en présence dans les différents domaines du diagramme :

- domaine I : une phase liquide
- domaine II : deux phases (liquide + plomb solide)
- domaine III : deux phases (liquide + arsenic solide)
- domaine IV : deux phases (plomb solide + arsenic solide)

12. L'alliage à 2,8 % correspond à la composition de l'eutectique. Un solide de cette composition fond à température constante en donnant un liquide de même composition.



L'allure de la courbe de solidification de cet alliage est donnée sur la figure ci-contre.

13. Sur le diagramme on observe une miscibilité nulle pour les deux espèces solides. Tous les alliages Pb-As sont donc hétérogènes.

14. Phase(s) en présence dans les différents domaines du diagramme :

- domaine I : une phase liquide
- domaine II : deux phases (liquide + solide α riche en plomb)
- domaine III : deux phases (liquide + solide β riche en étain)
- domaine IV : une phase solide α riche en plomb
- domaine V : une phase solide β riche en plomb
- domaine VI : deux phases solides (solide α + solide β)

15. Sur l'eutectique, la composition des deux phases solides sont :

$$x_{\alpha} = 19 \% \quad \text{et} \quad x_{\beta} = 94 \%$$

La composition de l'eutectique est $x_E = 60 \%$.

Les proportions des deux phases sont obtenues avec le théorème des moments :

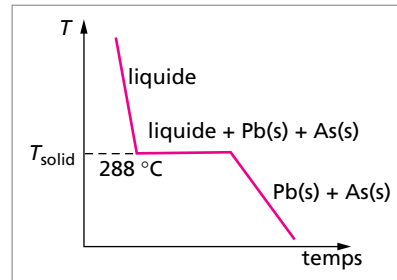
$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{x_{\beta} - x_E}{x_E - x_{\alpha}} = 0,83$$

on obtient $\begin{cases} \alpha = 0,45 \\ \beta = 0,55 \end{cases}$

16. Les alliages de moins de 19 % en étain, dans le domaine IV, sont homogènes.

Les alliages de composition comprise entre 19 % et 94 % en étain, dans le domaine VI, sont hétérogènes. Ils correspondent à la zone de démixtion.

Les alliages de plus de 94 % en étain, dans le domaine V, sont homogènes.



La cinétique chimique

Ce chapitre traite de la cinétique chimique. Il intéresse autant la partie consacrée aux équilibres que la partie de chimie organique. Le début du chapitre est consacré à la cinétique formelle et aux expressions de la vitesse.

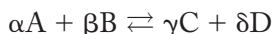
1. Définitions	167
1.1. Vitesse de disparition, de formation. Vitesse de réaction	167
1.2. Vitesse de réaction pour un système fermé isochore	167
1.3. Facteurs cinétiques	168
2. Influence de la concentration. Ordre d'une réaction	168
3. Influence de la température	169
4. Cinétique formelle. Étude des réactions avec ordres	170
4.1. Cinétique formelle. Lois cinétiques	170
4.2. Dégénérescence de l'ordre d'une réaction	170
4.3. Temps de demi-réaction	171
4.4. Réaction d'ordre 0	171
4.5. Réaction d'ordre 1	172
4.6. Réaction d'ordre 2	173
4.7. Tableau récapitulatif	174
5. Méthodes expérimentales de la cinétique	175
5.1. Les méthodes chimiques	175
5.2. Les méthodes physiques	175
6. Détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction	176
6.1. Les méthodes d'intégration	176
6.2. Les méthodes différentielles	177
7. Mécanisme réactionnel	178
7.1. Acte élémentaire	178
7.2. Molécularité d'un acte élémentaire	178
7.3. Ordre d'un acte élémentaire. Règle de Van't Hoff	178
7.4. Constante de vitesse d'un acte élémentaire	178
7.5. Intermédiaires réactionnels	179
7.6. Principe de l'étape limitante ou cinétiquement déterminante	179

8. Études de quelques réactions complexes ou composées.....	179
8.1. Les réactions opposées	179
8.2. Les réactions compétitives ou parallèles	180
8.3. Les réactions successives	181
9. Approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) – principe de Bodenstein...	182
10. Mécanisme en séquence ouverte. Mécanisme en séquence fermée	182
10.1. Mécanisme par stades	183
10.2. Mécanisme en chaîne	183
11. Aspect énergétique. Profils énergétiques	184
11.1. Profil énergétique	184
11.2. Principe de microréversibilité	185
11.3. Profil énergétique d'un mécanisme en deux étapes	185
11.4. Énergie d'activation et grandeurs thermodynamiques	186
12. La catalyse	187
12.1. Définitions	187
12.2. Mode d'action de la catalyse	187
12.3. Catalyseur et initiateur	188
12.4. La catalyse homogène	188
12.5. L'autocatalyse	188
12.6. La catalyse hétérogène	189

1. DÉFINITIONS

1.1. Vitesse de disparition, de formation. Vitesse de réaction

Soit une réaction chimique donnée :



On définit la **vitesse de disparition d'un réactif** i , dont la quantité est n_i , par $-\frac{dn_i}{dt}$

La **vitesse de formation d'un produit** est définie par $\frac{dn_i}{dt}$

Ces vitesses de disparition ou d'apparition dépendent du composé i choisi et de la stœchiométrie de la réaction. On définit alors la **vitesse de la réaction**, appelée **vitesse globale**, par :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$$

ν_i , coefficient stœchiométrique, est une grandeur algébrique, positive pour les produits et négative pour les réactifs ; $d\xi$ représente l'avancement de la réaction. La vitesse ainsi définie est une grandeur positive, indépendante d'un quelconque composé i de cette réaction. Elle s'exprime en mol.(unité de temps)⁻¹.

1.2. Vitesse de réaction pour un système fermé isochore

Dans un système fermé, il n'y a pas d'échange de matière avec l'extérieur. Par conséquent, la variation des quantités de matière n'est due qu'à la réactivité chimique. Pour un système fermé à volume V constant, on définit la vitesse volumique v ou vitesse spécifique :

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dC_i}{dt}$$

C_i représente la concentration du composé i dans le milieu. C'est une grandeur intensive, dont l'évolution est plus facile à suivre lors du déroulement de la réaction. La vitesse volumique s'exprime en mol.(unité de volume)⁻¹.(unité de temps)⁻¹. C'est cette grandeur qui est la plus souvent utilisée dans les problèmes posés au concours.

Remarque : lors de réaction chimique en phase gazeuse, il est possible d'utiliser comme grandeur intensive en évolution la pression partielle à la place de la concentration. La vitesse de réaction est :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dp_i}{dt}$$

Les gaz étant supposés parfaits, d'après l'équation d'état :

$$p_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T \Leftrightarrow p_i = \frac{n_i}{V} \cdot R \cdot T \Leftrightarrow p_i = C_i \cdot R \cdot T$$

Il existe donc une relation simple liant la pression partielle et la concentration. Pour des questions de commodité, on est amené à utiliser la grandeur la plus simple à enregistrer expérimentalement.

1.3. Facteurs cinétiques

On appelle **facteurs cinétiques** tous les paramètres qui influent sur la vitesse d'une réaction.

Les principaux facteurs cinétiques sont :

- les concentrations des réactifs ;
- la température ;
- la présence éventuelle d'un catalyseur ou d'un initiateur ;
- l'éclairement ...

La connaissance de ces facteurs cinétiques pour une réaction donnée permet, en les optimisant de l'accélérer, ou au contraire de la ralentir jusqu'à éventuellement la bloquer.

2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION. ORDRE D'UNE RÉACTION

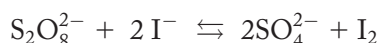
Pour un certain nombre de réactions chimiques, on observe expérimentalement que la vitesse peut s'exprimer par une relation de type :

$$v = k.C_A^a.C_B^b \quad \text{ou} \quad v = k.[A]^a.[B]^b$$

k est la **constante de vitesse**, grandeur positive dont la dimension dépend des valeurs des paramètres a et b ; C_A et C_B sont les concentrations des réactifs A et B ; a et b sont les **ordres partiels** par rapport aux composés A et B ; leurs valeurs numériques peuvent être entières ou fractionnaires. **L'ordre global** de la réaction p est la somme des ordres partiels : $p = a + b$.

Les ordres partiels ont souvent des valeurs numériques différentes des coefficients stœchiométriques de l'équation-bilan de la réaction. De toute façon, ce sont des paramètres totalement indépendants. Sauf dans le cas des actes élémentaires où les ordres partiels seront égaux aux nombres d'entités chimiques mis en jeu. Dans ce cas cependant la réaction écrite n'est plus un bilan macroscopique et les coefficients multiplicatifs ne sont pas des coefficients stœchiométriques.

Exemple : la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate :



admet la loi de vitesse : $v = k.[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}].[\text{I}^-]$. Les ordres partiels sont égaux à 1 par rapport aux deux réactifs et l'ordre global est égal à 2. Les coefficients stœchiométriques sont eux égaux respectivement à 1 et 2.

Remarque : la plupart des réactions chimiques n'admettent pas d'ordre et l'on ne peut établir une relation simple entre la vitesse et les concentrations des réactifs. Dans certain cas, il existe tout de même un ordre initial, tant que le milieu réactionnel ne comporte

que les réactifs. Pour la réaction en phase gazeuse entre le dihydrogène et le dibrome $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HBr}$ on établit la relation :

$$v = k \cdot \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \cdot \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Initialement $[\text{HBr}]_0 = 0$, donc $v_0 = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}$ et un ordre initial $p_0 = \frac{3}{2}$.

Il faut bien faire la distinction entre cet ordre initial, p_0 , que l'on peut déterminer avec plusieurs expériences mettant en jeu des concentrations initiales différentes, et l'ordre dit courant, p , qui est constant durant toute la durée de la réaction.

3. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Pour la plupart des réactions chimiques, la vitesse augmente quand la température augmente. Si l'on reprend la relation :

$$v = k \cdot [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b$$

elle fait apparaître la constante de vitesse k . C'est cette grandeur qui dépend de la température, $k(T)$.

Quand la température croît de 10 °C, k est multipliée par un facteur compris entre 1,5 et 3, ce qui est considérable. Arrhénius proposa une relation empirique liant la constante de vitesse à la température :

Loi d'Arrhénius : si E_a est l'énergie d'activation de la réaction, R la constante des gaz parfaits et T la température :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R \cdot T^2}$$

L'énergie d'activation correspond à la barrière d'énergie que doivent franchir les réactifs pour que la réaction se produise. C'est une grandeur positive, homogène à une énergie par quantité de matière. Elle s'exprime en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sa valeur est comprise en générale entre 50 et 100 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Si l'on suppose E_a indépendante de la température, on obtient la relation intégrée :

$$k = A \cdot \exp \left(\frac{-E_a}{R \cdot T} \right)$$

A , le terme préexponentiel, est appelé facteur de fréquence. Il est indépendant de la température. Des modèles microscopiques de la réaction chimique ont donné une signification à A en le reliant avec les collisions efficaces entre les entités réagissant.

On déterminera la valeur de l'énergie d'activation dans les exercices corrigés à partir de la connaissance de la constante de vitesse à au moins deux températures différentes T_1 et T_2 . On utilisera alors la relation intégrée sous la forme :

$$\ln k(T_1) - \ln k(T_2) = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{d'où} \quad E_a = \ln \left(\frac{k(T_1)}{k(T_2)} \right) \cdot R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2}$$

Une autre méthode, graphique, consiste à tracer $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$. On obtient une droite de pente $-\frac{E_a}{R}$.

4. CINÉTIQUE FORMELLE. ÉTUDE DES RÉACTIONS AVEC ORDRES

4.1. Cinétique formelle. Lois cinétiques

L'étude expérimentale de la vitesse d'une réaction permet de déterminer s'il existe une relation simple liant la vitesse et les concentrations des réactifs. Dans cette relation apparaît l'ordre de la réaction.

La cinétique formelle tente d'établir l'évolution des concentrations des réactifs en fonction du temps, les relations $C_i = f(t)$. Ces relations, appelées lois cinétiques, dépendent de l'ordre de la réaction. Elles sont caractéristiques pour une valeur numérique de l'ordre.

4.2. Dégénérescence de l'ordre d'une réaction

Soit la réaction : $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$

admettant la loi de vitesse $v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$. Dans certaines conditions expérimentales, la concentration d'un des deux réactifs, B par exemple, peut rester constante ou quasiment constante au cours du temps.

C'est le cas si un grand excès du réactif B par rapport au réactif A est introduit initialement. Le réactif B peut aussi être régénéré *in situ* au cours du temps à l'aide d'une deuxième réaction instantanée.

Si la quantité du réactif B est pas ou peu modifiée par la réaction étudiée, il vient :

$$[B] \approx [B]_0 \approx \text{cte} \quad \text{et} \quad v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k' \cdot [A]^a$$

avec k' la constante apparente : $k' = k \cdot [B]^b$. L'ordre global apparent de la réaction se réduit à la seule valeur $p' = a$. On dit qu'il y a **dégénérescence de l'ordre global** de la réaction.

Expérimentalement, la méthode de dégénérescence de l'ordre est couramment utilisée pour déterminer les ordres partiels. Par une première étude, on détermine l'ordre partiel a par rapport au réactif A et la constante apparente k' . Puis on recommence l'expérience avec une quantité initiale du réactif B différente. La détermination de la nouvelle valeur de k' permet de déduire la valeur de l'ordre partiel b par rapport au réactif B.

4.3. Temps de demi-réaction

Définition : Le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$, est le temps au bout duquel la moitié de la quantité d'un réactif initial A, considéré comme limitant, a disparu : $[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$

L'expression du temps de demi-réaction dépend de l'ordre de la réaction par rapport au réactif A. De cette expression caractéristique peut découler une méthode d'étude expérimentale de l'ordre.

Remarques : on peut également définir le temps de demi-réaction comme le temps au bout duquel l'avancement de la réaction est la moitié de l'avancement total :

$$\text{à } t_{1/2}, \quad \xi_{1/2} = \frac{\xi_{\infty}}{2}$$

Cette définition est utilisée pour des réactions équilibrées aboutissant à un mélange réactifs + produits, comme par exemple pour l'étude d'une estérification. Dans le cas des réactions de désintégration, le temps de demi-réaction est appelé période de demi-vie ou période. On peut également définir le temps de tiers de réaction, de quart de réaction, etc...

4.4. Réaction d'ordre 0

Soit la réaction $\alpha A \rightarrow \text{produits}$. Pour une réaction d'ordre 0 par rapport au réactif A :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^0 = k$$

On intègre la relation précédente pour établir la loi cinétique :

$$-\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k$$

en séparant les variables :

$$\int d[A] = -\alpha \cdot k \cdot \int dt$$

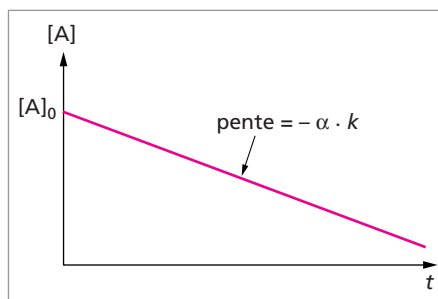
au final :

$$[A] = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t.$$

L'évolution de la concentration du réactif A est une fonction affine du temps.

Si on trace cette fonction, on obtient le graphe caractéristique ci-contre.

L'ordonnée à l'origine est $[A]_0$. La pente négative dépend de la constante de vitesse et du coefficient stœchiométrique α (pente = $-\alpha \cdot k$).



Détermination de l'expression du temps de demi-réaction : la concentration

$[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$ d'où $\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - \alpha.k.t_{1/2}$. Il en découle :

$$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha.k} \cdot \frac{[A]_0}{2}.$$

4.5. Réaction d'ordre 1

Pour une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif A :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A].$$

On réalise l'intégration en séparant les variables :

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -\alpha.k \cdot \int dt.$$

On obtient au final :

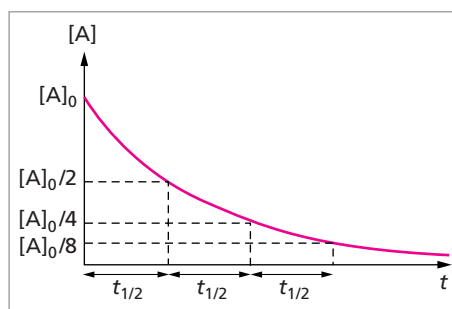
$$\ell n [A] - \ell n [A]_0 = -\alpha.k.t$$

ou encore :

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-\alpha.k.t}.$$

L'évolution de la concentration du réactif A est une décroissance exponentielle en fonction du temps.

Si on trace cette fonction, on obtient le graphe caractéristique ci-contre.



Détermination de l'expression du temps de demi-réaction : en posant

$$\ell n \frac{[A]_0}{2} - \ell n [A]_0 = -\alpha.k.t_{1/2},$$

il découle :

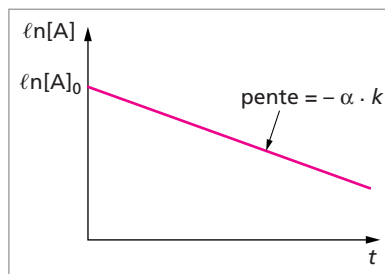
$$t_{1/2} = \frac{\ell n 2}{\alpha.k}$$

Le temps de demi-réaction est indépendant de la quantité initiale de réactif A. C'est une caractéristique des réactions d'ordre 1. Ainsi, pour passer d'une concentration $\frac{[A]_0}{2}$ à une concentration $\frac{[A]_0}{4}$, il faudra qu'il s'écoule à nouveau $t_{1/2}$. De même pour passer de $\frac{[A]_0}{4}$ à $\frac{[A]_0}{8}$. On observe en conséquence que :

$$t_{1/4} = 2.t_{1/2} \quad \text{et} \quad t_{1/8} = 3.t_{1/2}$$

Pour obtenir une représentation affine, il faut tracer l'évolution de la fonction $\ell n [A] = f(t)$.

On obtient une évolution affine du logarithme népérien de la concentration en fonction du temps. Cela est caractéristique des réactions d'ordre 1. On trace le graphe correspondant : L'ordonnée à l'origine est $\ln[A]_0$. La pente négative est égale à $-\alpha \cdot k$.



4.6. Réaction d'ordre 2

• Premier cas

Soit la réaction $\alpha A \rightarrow$ produits. La vitesse de réaction est d'ordre 2 par rapport au réactif A :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2.$$

On réalise l'intégration en séparant les variables :

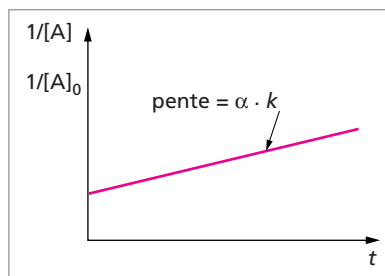
$$\int \frac{d[A]}{[A]^2} = -\alpha \cdot k \cdot \int dt.$$

On obtient au final :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha \cdot k \cdot t.$$

Pour obtenir une représentation affine, il faut tracer l'évolution de la fonction $\frac{1}{[A]} = f(t)$.

On obtient une évolution affine de l'inverse de la concentration en fonction du temps, caractéristique des réactions d'ordre 2. On trace le graphe correspondant ci-contre. L'ordonnée à l'origine est $\frac{1}{[A]_0}$. La pente est égale à $\alpha \cdot k$.



Détermination de l'expression du temps de demi-réaction : en posant

$$\frac{1}{[A]_0/2} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha \cdot k \cdot t_{1/2},$$

il découle :

$$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha \cdot k \cdot [A]_0}$$

• Deuxième cas

Soit la réaction $\alpha A + \beta B \rightarrow$ produits. On considère le cas d'une réaction d'ordre 1 par rapport aux deux réactifs et d'ordre global 2. On se limite au cas d'un mélange initial des

deux réactifs en proportions stoechiométriques. À $t = 0$, on a la relation :

$$\frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta}$$

Cette relation de proportionnalité est vérifiée quel que soit t :

$$\frac{[A]_t}{\alpha} = \frac{[B]_t}{\beta}$$

On peut donc définir la vitesse de réaction par rapport à l'un ou l'autre des deux réactifs :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \cdot \frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B]$$

Avec la relation de proportionnalité, la vitesse s'écrit en fonction de A ou de B :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot \frac{\beta}{\alpha} \cdot [A]^2 \quad \text{ou} \quad v = -\frac{1}{\beta} \cdot \frac{d[B]}{dt} = k \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot [B]^2$$

Cela revient à l'étude de l'ordre global 2. On retrouve les mêmes expressions après intégration que précédemment :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \beta \cdot k \cdot t \quad \text{ou} \quad \frac{1}{[B]} - \frac{1}{[B]_0} = \alpha \cdot k \cdot t$$

Le temps de demi-réaction s'exprime par :

$$t_{1/2} = \frac{1}{\beta \cdot k \cdot [A]_0} = \frac{1}{\alpha \cdot k \cdot [B]_0}$$

4.7. Tableau récapitulatif

Pour une réaction de type : $\alpha A \rightarrow$ produits

	Réaction d'ordre 0	Réaction d'ordre 1	Réaction d'ordre 2
Loi cinétique	$[A] = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$[A] = [A]_0 \cdot e^{-\alpha \cdot k \cdot t}$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha \cdot k \cdot t$
Temps de demi-réaction	$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha \cdot k} \cdot \frac{[A]_0}{2}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha \cdot k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha \cdot k \cdot [A]_0}$
« fonction affine du temps »	$[A] = f(t)$ ordonnée à l'origine : $[A]_0$ pente : $-\alpha \cdot k$	$\ln [A] = f(t)$ ordonnée à l'origine : $\ln [A]_0$ pente : $-\alpha \cdot k$	$\frac{1}{[A]} = f(t)$ ordonnée à l'origine : $\frac{1}{[A]_0}$ pente : $\alpha \cdot k$
Constante de vitesse	$k = \frac{1}{\alpha \cdot t} \cdot ([A]_0 - [A])$	$k = \frac{1}{\alpha \cdot t} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]}$	$k = \frac{1}{\alpha \cdot t} \cdot \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$

5. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE LA CINÉTIQUE

L'étude cinétique des réactions chimiques a pour but de déterminer les ordres de la réaction quand ils existent (facteur concentration) et l'énergie d'activation (facteur température). Il faut pour cela suivre l'évolution de la concentration d'un constituant chimique du milieu au cours du temps. On distingue les méthodes chimiques et les méthodes physiques.

5.1. Les méthodes chimiques

Dans les méthodes dites chimiques, on effectue des prises d'essai dans le milieu réactionnel au cours du temps à intervalles réguliers. Sur ces prélèvements, on dose le constituant sélectionné avec une réaction adaptée.

Exemple : pour l'étude de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée, on suit l'évolution de la concentration en H_2O_2 en la dosant dans les prises d'essai par une solution titrée de permanganate de potassium.

Le dosage n'est pas instantané. Il faut donc bloquer la cinétique de la réaction étudiée dans le prélèvement soit en :

- diluant fortement la prise d'essai ;
- plongeant cette prise d'essai dans un bain de glace (trempe) ;
- ajoutant un nouveau constituant chimique qui bloque la cinétique et ainsi l'évolution de la concentration dans la prise d'essai (dans le cas cité plus haut, l'ajout d'acide sulfurique concentré nécessaire au dosage permet un blocage de la décomposition de l'eau oxygénée)

Quel que soit le moyen envisagé, il faut tout de même réaliser le dosage le plus rapidement possible, ce qui représente une limitation de ces méthodes chimiques.

En plus des problèmes dus aux temps de dosage, les méthodes chimiques ont l'inconvénient de perturber le milieu réactionnel dans lequel s'effectue l'étude cinétique. Pour minimiser ces perturbations, on prélève des prises d'essai de volumes faibles par rapport au volume global du milieu réactionnel.

5.2. Les méthodes physiques

Les méthodes physiques regroupent les techniques où l'on enregistre l'évolution dans le temps d'une grandeur physique caractéristique du milieu. Ces méthodes présentent l'avantage de moins perturber le milieu réactionnel siège de la réaction étudiée puisqu'il n'y a pas de prise d'essai. Les principales techniques physiques utilisées sont :

- la spectrophotométrie ;
- la conductimétrie ;
- la potentiométrie, la pH-métrie ;

- la calorimétrie ;
- la mesure de la pression dans le réacteur...

Pour finaliser l'étude cinétique, il faut relier la grandeur enregistrée à la concentration du constituant chimique étudié.

Exemple : pour un suivi spectrophotométrique, ce sera la loi de Beer-Lambert.

6. DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE L'ORDRE D'UNE RÉACTION

6.1. Les méthodes d'intégration

Ces méthodes utilisent les relations caractéristiques regroupées dans le tableau p. 174. On se limite le plus souvent à vérifier que l'ordre est égal à 0, 1 ou 2. Puisque dans ces trois cas la loi cinétique, le temps de demi-réaction et la constante de vitesse ont des expressions différentes.

Pour une expérience donnée, il faut connaître les valeurs des couples $(t; [A]_t)$.

Méthode graphique : on trace les trois graphes $[A] = f(t)$, $\ln[A] = f(t)$ et $\frac{1}{[A]} = f(t)$. Le graphe donnant une droite permet de conclure sur la valeur de l'ordre.

Cette méthode peut se révéler longue car il faut tracer trois graphes. Usuellement dans les énoncés du concours, on demande de tracer un seul graphe pour vérifier la valeur de l'ordre indiquée dans le texte. Il faut alors justifier la fonction choisie en établissant la loi cinétique.

L'identification de la droite parmi les trois graphes tracés peut se révéler ambiguë. Pour les « départager », on recourt au calcul de la régression linéaire en recherchant le coefficient de corrélation le plus proche de 1. L'avantage de la méthode est qu'une fois le graphe tracé, on peut déterminer la valeur numérique de la constante de vitesse à l'aide de la pente de la droite.

Méthode numérique : cette méthode repose sur le calcul de la constante de vitesse pour des couples de valeurs $(t; [A]_t)$ données. Pour une réaction d'ordre 0, le calcul de $\frac{1}{\alpha \cdot t} \cdot ([A]_0 - [A]_t)$ doit donner une valeur numérique constante. Si au bout de deux ou trois valeurs calculées, cela n'est pas vérifié, on passe à l'ordre suivant. Pour une réaction d'ordre 1, on calcule la valeur de $\frac{1}{\alpha \cdot t} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]_t}$. Si les résultats obtenus sont constants, l'hypothèse ordre 1 est validée, sinon on passe à l'hypothèse suivante. Pour une réaction d'ordre 2, on calcule la valeur de $\frac{1}{\alpha \cdot t} \cdot \left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} \right)$.

C'est une méthode plus rapide que la méthode graphique, puisque l'on vérifie rapidement pour deux ou trois valeurs calculées si les résultats restent constants avant éventuellement de passer à l'hypothèse suivante.

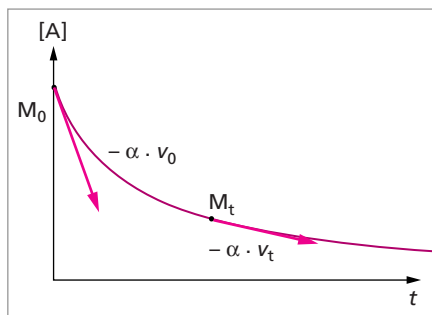
Méthode des temps de demi-réaction : on réalise plusieurs expériences pour différentes valeurs de la concentration initiale $[A]_0$. Dans chaque cas, on relève la valeur de $t_{1/2}$:

- pour une réaction d'ordre 0, $t_{1/2}$ est proportionnel à $[A]_0$;
- pour une réaction d'ordre 1, $t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$;
- pour une réaction d'ordre 2, $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$.

Remarque : pour une réaction d'ordre 1, comme le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale, on peut opérer sur les résultats d'une seule expérience. Il existe des relations simples entre ces grandeurs : $t_{3/4} = 2.t_{1/2}$ et $t_{7/8} = 3.t_{1/2}$

6.2. Les méthodes différentielles

Ces méthodes exploitent les valeurs expérimentales de la vitesse de la réaction à différentes dates pour des concentrations connues. Si ces valeurs sont données par l'énoncé, on travaille directement sur les couples $([A]_t; v_t)$. Sinon, il faut calculer les valeurs de la vitesse à partir du graphe $[A] = f(t)$ en partant de la définition $v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt}$. La vitesse est calculée avec les pentes des tangentes à la courbe à t donné.



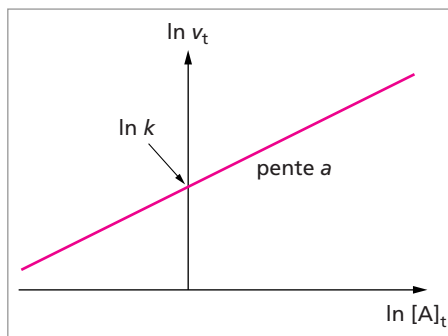
La difficulté de cette méthode repose sur la précision du tracé des tangentes pour le calcul des vitesses.

Une fois les valeurs de vitesses connues à t donné, on passe à la détermination de l'ordre de la réaction.

S'il existe un tel ordre a , la vitesse peut s'exprimer comme $v = k \cdot [A]^a$. On peut linéariser la relation sous la forme $\ln v_t = \ln k + a \cdot \ln [A]_t$. Le graphe $\ln v_t = f(\ln [A]_t)$ fournit par l'ordonnée à l'origine la valeur de la constante de vitesse et par la pente de la droite la valeur de l'ordre de la réaction (entière ou fractionnaire).

Cette méthode peut s'appliquer en se limitant aux vitesses initiales pour plusieurs expériences réalisées. À partir des valeurs v_0 pour différentes valeurs de $[A]_0$, on trace le graphe $\ln v_0 = f([A]_0)$.

La pente de la droite obtenue donne la valeur de l'ordre initial a_0 .



7. MÉCANISME RÉACTIONNEL

L'équation-bilan d'une réaction chimique est une description macroscopique de la transformation de la matière. Elle repose sur le principe de conservation des éléments chimiques. Au contraire le mécanisme réactionnel décrit la réalité microscopique en indiquant les transformations se produisant à l'échelle moléculaire.

Contrairement au bilan macroscopique que constitue l'équation-bilan, le **mécanisme réactionnel** de la réaction décrit la réalité microscopique en indiquant les transformations se produisant à l'échelle moléculaire. Ces transformations sont souvent minimes, mettant en jeu peu d'entités chimiques. Elles se produisent en plusieurs étapes, appelés **actes élémentaires**. Le mécanisme réactionnel décrit les diverses étapes du processus microscopique dont la superposition conduit à retrouver l'équation-bilan de la réaction chimique.

7.1. Acte élémentaire

On appelle acte élémentaire, une réaction se produisant en une seule étape au niveau moléculaire. Cet acte traduit la réalité microscopique de la transformation chimique. Au cours d'un acte élémentaire, on observe toujours une faible réorganisation de la matière, à savoir la formation et (ou) la rupture d'une liaison chimique entre les atomes des espèces réagissant.

7.2. Molécularité d'un acte élémentaire

On appelle **molécularité** d'un acte élémentaire le nombre d'entités chimiques réactives mises en jeu. Ce nombre est toujours faible : 1 (acte unimoléculaire), 2 (acte bimoléculaire), rarement 3 (acte trimoléculaire). En effet, pour qu'un acte élémentaire puisse se produire, il faut qu'il y ait rencontre (ou choc) entre ces entités chimiques et que ce choc soit efficace (suffisamment énergétique, dans de bonnes conditions géométriques...). Plus il y a d'entités chimiques mises en jeu et moins le choc constitue un événement probable.

7.3. Ordre d'un acte élémentaire. Règle de Van't Hoff

L'équation d'un acte élémentaire traduit la réalité microscopique de la transformation. Les coefficients de cette équation sont toujours des nombres entiers uniques.

Les actes élémentaires admettent toujours des ordres entiers en suivant la règle de Van't Hoff selon laquelle les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques et l'ordre global est égal à la molécularité.

Remarque : si un acte élémentaire obéit à la règle de Van't Hoff, la réciproque n'est pas toujours vraie. Une réaction semblant suivre la règle de Van't Hoff n'est pas obligatoirement un acte élémentaire.

7.4. Constante de vitesse d'un acte élémentaire

La constante de vitesse k d'un acte élémentaire suit la loi expérimentale d'Arrhénius. C'est la superposition des actes élémentaires dans le mécanisme réactionnel qui peut entraîner

l'observation apparente d'une exception à cette loi d'Arrhénius, mais dans chaque étape elle sera respectée.

7.5. Intermédiaires réactionnels

Au cours du mécanisme réactionnel, il peut apparaître de nouvelles entités chimiques ne figurant pas dans l'équation-bilan de la réaction. Ces espèces, formées et consommées au cours d'étapes du mécanisme, sont appelées intermédiaires réactionnels. Elles sont présentes dans le milieu réactionnel pendant le déroulement de la réaction. Ce sont en général des espèces peu stables appelées également centres actifs. Elles apparaissent quand la réaction commence. Leur durée de vie moyenne est brève, si bien qu'elles restent en faible quantité dans le milieu. Elles disparaissent enfin quand la réaction s'achève. On peut tout de même déceler leur présence et, le cas échéant, les isoler pour les identifier. Les intermédiaires réactionnels, espèces très réactives, peuvent être des atomes, des ions, des radicaux ...

7.6. Principe de l'étape limitante ou cinétiquement déterminante

Lorsqu'un mécanisme réactionnel se décompose en une succession d'actes élémentaires i , ceux-ci se déroulant à leur propre vitesse fonction de la valeur de la constante de vitesse k_i . Si un acte élémentaire possède une constante de vitesse très faible devant toutes les autres, sa vitesse sera beaucoup plus petite en comparaison. On dit que cet acte constitue l'étape limitante du mécanisme réactionnel. Il impose sa vitesse à toutes les étapes suivantes et donc à la réaction globale.

8. ÉTUDES DE QUELQUES RÉACTIONS COMPLEXES OU COMPOSÉES

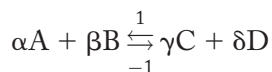
On vient de voir qu'une réaction chimique pouvait résulter de la succession ou la superposition de plusieurs étapes au cours d'un processus complexe. Parmi ces étapes, on peut rencontrer des réactions dites « composées ». On regroupe sous ce nom plusieurs cas :

- les réactions opposées ;
- les réactions compétitives ou parallèles ;
- les réactions successives.

8.1. Les réactions opposées

Ce premier cas correspond à l'établissement d'un équilibre chimique. La plupart des transformations chimiques sont équilibrées, dans le sens où elles aboutissent à un état final où coexistent simultanément les réactifs et les produits de la réaction. Cet état final est un équilibre dynamique, il y a réaction à la fois entre les réactifs et entre les produits,

mais globalement la composition du mélange reste constante. Une telle transformation peut être symbolisée par :



On distingue la réaction dans le sens direct, de vitesse $v_1 = k_1 \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$ et la réaction opposée de vitesse $v_{-1} = k_{-1} \cdot [C]^\gamma \cdot [D]^\delta$

La vitesse globale est la superposition des deux vitesse de réaction : $v = v_1 - v_{-1}$

On aboutit à un équilibre quand la vitesse globale s'annule. La composition du milieu n'évolue plus et les espèces chimiques sont en équilibre :

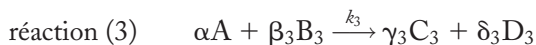
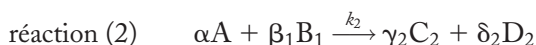
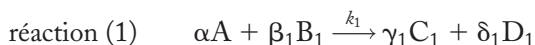
$$\begin{aligned} v_\infty = 0 &= v_1 - v_{-1} \\ 0 &= k_1 \cdot [A]_e^\alpha \cdot [B]_e^\beta - k_{-1} \cdot [C]_e^\gamma \cdot [D]_e^\delta \\ \frac{k_1}{k_{-1}} &= \frac{[C]_e^\gamma \cdot [D]_e^\delta}{[A]_e^\alpha \cdot [B]_e^\beta} \end{aligned}$$

En identifiant avec l'expression de la constante d'équilibre thermodynamique $K^\circ(T)$, il vient :

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K^\circ(T)$$

8.2. Les réactions compétitives ou parallèles

Ce sont des réactions possédant au moins un réactif en commun. Par exemple :



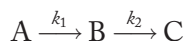
Les réactions (1) et (2) sont compétitives ou jumelles, elles ont tous leurs réactifs identiques. Les valeurs relatives des constantes de vitesse k_1 et k_2 , donc des vitesses des deux réactions, influenceront sur la composition finale du mélange. Soit elles sont très différentes (par exemple $k_1 \ll k_2$) et l'on obtiendra essentiellement les produits de la réaction la plus rapide (ici la réaction 2). Soit elles sont du même ordre de grandeur et le mélange obtenu contient les produits des deux réactions.

Lorsqu'il y a compétition entre deux réactions, on peut favoriser l'une par rapport à l'autre en optimisant les conditions expérimentales. L'utilisation de la catalyse, décrite plus loin, sera par exemple une méthode de choix.

Les réactions (1) et (3) sont parallèles, elles ont au moins un réactif différent. Les remarques sur les valeurs des constantes de vitesse et l'état final obtenu peuvent être reprises.

8.3. Les réactions successives

Nous nous limiterons à l'étude du cas suivant :



Cela se produit par exemple dans les filiations radioactives quand l'atome radioactif produit n'est pas stable et se décompose à son tour. Cela peut également être le cas lorsqu'apparaît un intermédiaire réactionnel B au cours de la transformation globale du composé A en composé C. Pour le mécanisme choisi, les vitesses des deux étapes s'expriment :

$$v_1 = k_1 \cdot [A]$$

$$v_2 = k_2 \cdot [B]$$

On suppose qu'au départ, il n'y a que le composé A dans le milieu réactionnel :

$$\text{à } t = 0, \quad [A] = [A]_0 \quad \text{et} \quad [B]_0 = [C]_0 = 0$$

Le composé A ne participe qu'à la première étape : $\frac{d[A]}{dt} = -v_1 = -k_1 \cdot [A]$

Le composé B participe aux deux étapes : $\frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B]$

Le composé C participe à la deuxième étape : $\frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2 \cdot [B]$

La résolution mathématique des équations différentielles donne l'évolution temporelle des concentrations des trois composés :

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

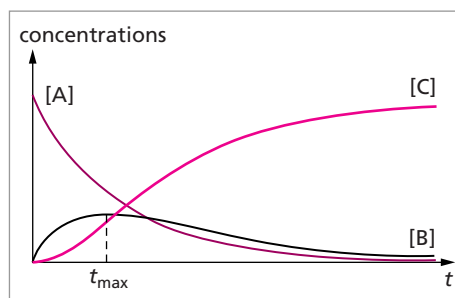
$$[B]_t = \frac{k_1 \cdot [A]_0}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t})$$

$$[C]_t = [A]_0 \cdot \left(1 + \frac{k_1 \cdot e^{-k_2 \cdot t} - k_2 \cdot e^{-k_1 \cdot t}}{k_2 - k_1} \right)$$

On obtient la représentation graphique de l'évolution des concentrations des trois composés en fonction du temps.

La diminution de la concentration du composé A est « classique ». Le composé B apparaît dans le milieu donc sa concentration augmente dans un premier temps. Mais il ne s'accumule pas car il est consommé dans la deuxième étape. La courbe représentant

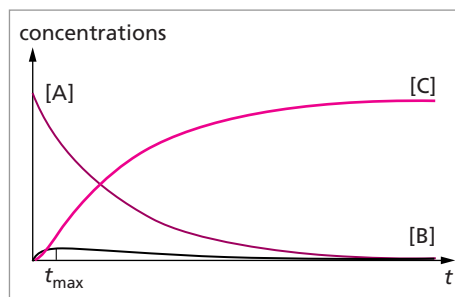
l'évolution de sa concentration passe par un maximum à $t = t_{\max}$, qui correspond à la période d'induction. Puis la concentration de B décroît et tend vers zéro en fin de réaction. Le composé C se forme lentement au début tant qu'il y a peu de composé B, puis on observe sur la courbe de concentration un point d'inflexion à $t = t_{\max}$. À ce moment, la vitesse de formation de C est maximale.



Le graphe ci-dessus correspond au cas où les constantes de vitesses k_1 et k_2 ont des valeurs assez proches. Les deux étapes du mécanisme ont des vitesses semblables, comme pour les filiations radioactives.

Dans le cas où le composé B est un intermédiaire réactionnel, c'est-à-dire une espèce très réactive, il ne s'accumule pas dans le milieu car il disparaît très rapidement au cours de la deuxième étape du mécanisme. La vitesse de cette étape est beaucoup plus grande que celle de la première étape. Cela correspond à des constantes de vitesses vérifiant $k_2 \gg k_1$. La représentation graphique de l'évolution des concentrations est donnée dans le graphe ci-contre.

On observe que la période d'induction est beaucoup plus courte, et surtout que la concentration du composé B reste très faible par rapport aux composés A et C et quasi constante.



9. APPROXIMATION DE L'ÉTAT QUASI STATIONNAIRE (AEQS) – PRINCIPE DE BODENSTEIN

Cette approximation repose directement sur les conclusions de l'étude précédente. Elle s'applique aux intermédiaires réactionnels, espèces très réactives ne s'accumulant pas dans le milieu réactionnel. La vitesse globale de formation-disparition de l'intermédiaire réactionnel I.R. est négligeable par rapport aux vitesses de disparition des réactifs et de formation des produits. La concentration de l'I.R. reste très faible et quasi constante au bout d'une courte période d'induction. On peut alors lui appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire, appelé aussi principe de Bodenstein :

$$\frac{d[\text{I.R.}]}{dt} \approx 0$$

10. MÉCANISME EN SÉQUENCE OUVERTE. MÉCANISME EN SÉQUENCE FERMÉE

Suivant l'enchaînement des actes élémentaires lors du processus réactionnel, on peut distinguer deux types de mécanisme :

- les mécanismes en séquence ouverte ou par stades ;
- les mécanismes en séquence fermée ou en chaîne.

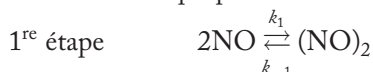
10.1. Mécanisme par stades

Un mécanisme est en séquence ouverte, ou par stades, lorsqu'il est la résultante d'une succession d'actes élémentaires (éventuellement opposés) se déroulant toujours dans un ordre donné.

Exemple : mécanisme de la formation du dioxyde d'azote (sujet du CAPES EXTERNE 1994). L'équation-bilan de la réaction est :



Le mécanisme proposé est :



Il apparaît le dimère $(\text{NO})_2$ qui est un intermédiaire réactionnel. On observe que la somme des deux étapes du processus aboutit à l'équation-bilan de la réaction.

10.2. Mécanisme en chaîne

Un mécanisme se déroule en séquence fermée, ou en chaîne, lorsqu'un certain nombre d'étapes se répètent de manière cyclique, un grand nombre de fois, indépendamment de la première étape du processus. Dans un tel mécanisme, on distingue trois phases : l'initiation, la propagation et la terminaison.

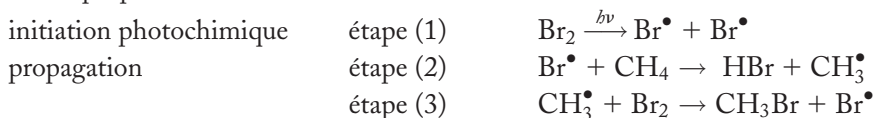
L'**initiation** correspond à la formation d'un centre actif, appelé porteur de chaîne. C'est l'étape d'amorçage du processus qui peut être lente. La formation du centre actif est due à l'apport extérieur d'énergie (par photolyse ou thermolyse) ; elle peut également être due à l'intervention d'un initiateur.

La **propagation** comprend les étapes qui se répètent de manière cyclique un grand nombre de fois. Ce sont des processus rapides faisant apparaître de nouveaux porteurs de chaîne qui sont régénérés en chaîne. La somme des étapes de la phase de propagation donne l'équation-bilan de la réaction.

On distingue les réactions en chaîne linéaire avec deux centres actifs dans la phase de propagation et les réactions en chaîne ramifiée au cours desquelles il apparaît un grand nombre de centres actifs. Le mélange devient alors explosif.

La **terminaison**, ou **rupture**, correspond à la disparition des centres actifs, ce qui bloque le processus réactionnel.

Exemple : mécanisme de la bromation photochimique du méthane (CAPES EXTERNE 1984). L'équation-bilan de la réaction est $\text{Br}_2 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HBr} + \text{CH}_3\text{Br}$. Le mécanisme proposé est le suivant :



rupture

étape (4)



M étant un partenaire de choc, une molécule quelconque du milieu réactionnel, même de la paroi de l'enceinte. On retrouve l'équation-bilan de la bromation en additionnant les étapes (2) et (3) de la phase de propagation.

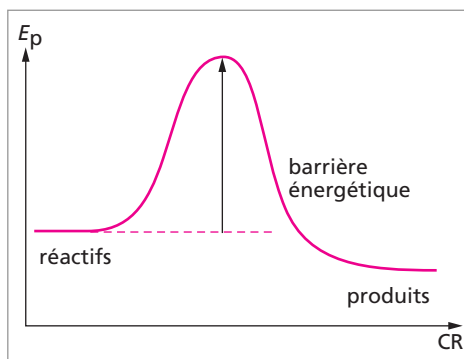
11. ASPECT ÉNERGÉTIQUE. PROFILS ÉNERGÉTIQUES

11.1. Profil énergétique

Le **profil énergétique**, ou **profil réactionnel**, d'une transformation représente l'évolution de l'énergie potentielle du système au cours de son avancement de l'état initial jusqu'à l'état final. L'énergie potentielle caractérise l'état énergétique du système d'un point de vue microscopique. Elle correspond aux interactions attractives et répulsives entre les atomes et les molécules le constituant.

La figure ci-contre représente l'allure générale du profil énergétique d'un acte élémentaire.

Ce profil présente l'évolution de l'énergie potentielle en fonction du chemin réactionnel, ou encore de coordonnées de réaction C.R. Ce chemin réactionnel peut être la variation continue d'une distance interatomique, d'un angle de liaison, ou d'une combinaison complexe de paramètres géométriques propres au système. Le profil réactionnel présente toujours un maximum



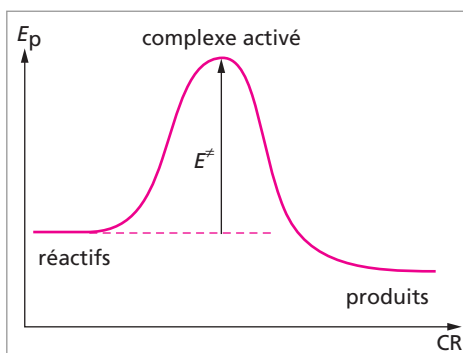
énergétique, une barrière qui doit être franchie. Le système doit acquérir l'énergie suffisante pour franchir la barrière. Cet apport d'énergie peut provenir de chocs « efficaces » entre les entités présentes, de l'agitation thermique...

Pour un acte élémentaire donné, il existe un grand nombre de profils réactionnels envisageables ayant chacun leur propre barrière énergétique à franchir. On considère que le système empruntera préférentiellement le chemin réactionnel correspondant à la plus petite barrière énergétique. Ce sera donc ce profil énergétique qui sera représenté. Sur ce profil, représenté sur la figure suivante, le maximum énergétique est appelé **complexe activé**, C.A., ou **état de transition**. Il correspond à un arrangement spatial des atomes intermédiaire entre les réactifs et les produits. On ne peut qu'émettre des hypothèses sur ce complexe activé, car ce n'est pas une espèce isolable ou détectable au cours du mécanisme.

Le complexe activé correspond donc au franchissement d'un col énergétique entre les réactifs et les produits, comme représenté dans le profil ci-contre.

La différence d'énergie entre le complexe activé et les réactifs initiaux est appelée énergie potentielle d'activation E^\ddagger .

Remarque : si on assimile souvent l'énergie d'activation empirique d'Arrhénius E_a avec l'énergie potentielle d'activation E^\ddagger apparaissant sur le profil réactionnel, ce n'est qu'une approximation ; ces deux grandeurs ne s'identifient pas en toute rigueur.

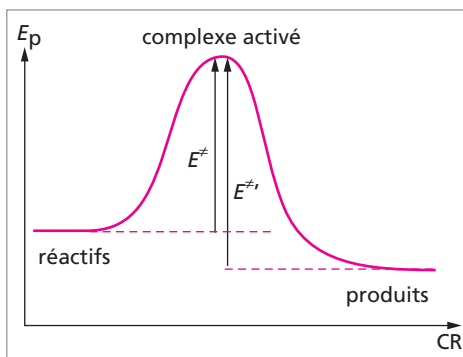


11.2. Principe de microréversibilité

Un profil réactionnel peut être lu dans les deux sens, aussi bien dans le sens réactifs \rightarrow produits, que dans le sens produits \rightarrow réactifs.

Dans le sens inverse, la barrière énergétique à franchir, énergie potentielle d'activation E'^\ddagger , est égale à la différence entre l'énergie potentielle du complexe activé et celle des produits.

Le plus souvent les deux énergies potentielles d'activations sont de valeurs différentes : $E^\ddagger \neq E'^\ddagger$



11.3. Profil énergétique d'un mécanisme en deux étapes

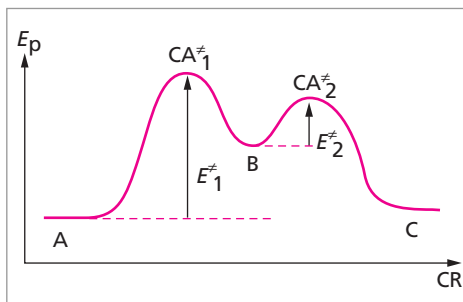
Avec le mécanisme :



la transformation globale de l'espèce A en l'espèce C se produit en deux étapes avec apparition d'un intermédiaire réactionnel B. On peut décrire ce mécanisme par le profil réactionnel ci-contre.

À chaque étape du mécanisme est associé le franchissement d'une barrière énergétique. L'intermédiaire réactionnel B correspond à un minimum d'énergie, contrairement aux deux complexes activés.

De manière générale, tout minimum d'énergie sur le profil réactionnel autre que l'état initial et l'état final peut être appelé intermédiaire réactionnel. L'intermédiaire réactionnel est donc une espèce relativement stable, qui peut être isolée au



cours de la transformation. C'est la grande différence par rapport aux complexes activés qui sont des maxima énergétiques.

L'énergie de l'intermédiaire réactionnel est tout de même supérieure à celles de l'état initial A et de l'état final C. Les deux barrières énergétiques ont des valeurs très différentes :

$$E_2^\ddagger < E_1^\ddagger$$

La disparition de B est beaucoup plus rapide que sa formation. Cela justifie le fait qu'il ne s'accumule pas dans le milieu et reste en faible quantité par rapport aux espèces A et C. On retrouve le principe de l'approximation de l'état quasi-stationnaire applicable aux intermédiaires réactionnels.

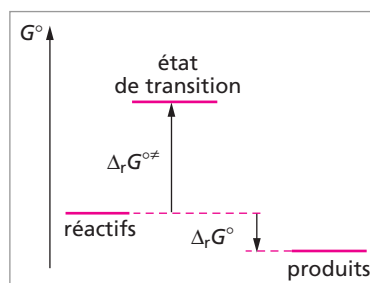
11.4. Énergie d'activation et grandeurs thermodynamiques

Nous venons de donner une explication microscopique de l'énergie d'activation d'une transformation.

On rencontre cependant d'autres types de diagrammes énergétiques faisant intervenir les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la réaction, l'enthalpie H , l'enthalpie libre G ...

Prenons l'exemple de la figure ci-contre, un diagramme d'enthalpie libre standard

On trace une échelle verticale d'enthalpie libre standard. À chaque état du système correspond une valeur de G° . On place l'état initial à gauche et l'état final à droite du diagramme. Au lieu d'une variation continue de l'énergie comme dans les profils réactionnels, il apparaît les différences d'enthalpie libre standard entre différents états du système à des moments donnés de la transformation. La nature macroscopique de la grandeur représentée impose la discontinuité du diagramme énergétique.



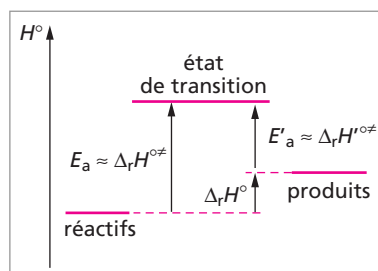
Sur ce diagramme apparaît l'enthalpie libre standard d'activation $\Delta_r G^{\circ\ddagger}$ (aspect cinétique de la transformation) et la variation d'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ (aspect thermodynamique de la transformation) qui est reliée à la constante d'équilibre.

Il faut différencier l'énergie potentielle de nature microscopique et les grandeurs thermodynamiques de nature macroscopique.

Dans les théories cinétiques, on peut relier l'énergie d'activation d'Arrhénius E_a à l'énergie interne standard d'activation $\Delta_r U^{\circ\ddagger}$ ou avec certaines approximations à l'enthalpie standard d'activation $\Delta_r H^{\circ\ddagger}$.

Si bien que sur un diagramme d'enthalpie standard il apparaît des relations entre ces grandeurs. Dans une approche très simplifiée, on écrit :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^{\circ\neq} &\approx E_a \\ \Delta_r H^{\circ\neq'} &\approx E'_a \\ E_a - E'_a &\approx \Delta_r H^{\circ}\end{aligned}$$



12. LA CATALYSE

La catalyse est classée parmi les facteurs cinétiques influant sur la vitesse d'une transformation chimique. On peut accélérer la vitesse d'une réaction en utilisant une substance appelée catalyseur. On distingue la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. La catalyse peut être sélective.

12.1. Définitions

Pour une transformation chimique donnée, on appelle catalyseur toute substance qui, ajoutée aux réactifs, accélère la vitesse de la réaction sans en modifier le bilan (état initial et état final inchangés) et sans que cette substance soit modifiée de manière permanente. On ne peut catalyser que des réactions thermodynamiquement possibles. Le catalyseur ne subissant pas de modification durable, il est régénéré en fin de réaction. Une faible quantité de catalyseur est souvent suffisante.

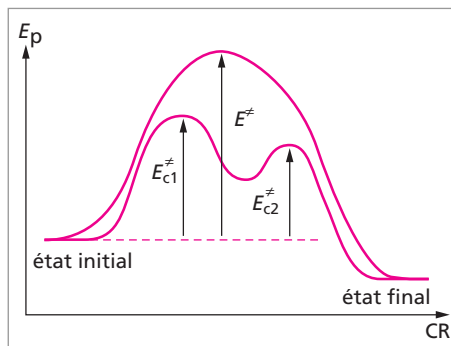
Suivant que le catalyseur se trouve ou non dans la même phase que les réactifs, on utilisera le terme de **catalyse homogène** (réactifs + catalyseur dans la même phase liquide ou gazeuse) ou de **catalyse hétérogène** (le plus souvent catalyseur solide en contact avec un fluide contenant les réactifs).

12.2. Mode d'action de la catalyse

Le catalyseur accélère la réaction en abaissant la barrière énergétique à franchir. Par sa présence, le système réagissant emprunte un nouveau chemin réactionnel.

Avec catalyseur, les barrières d'énergie à franchir (E_{c1}^\neq et E_{c2}^\neq) sont plus basses que dans le mécanisme sans catalyseur (E_a^\neq).

Le catalyseur n'apparaît pas dans le bilan de la réaction. Celui-ci est donc inchangé tout comme ses grandeurs caractéristiques $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ et $K^\circ(T)$. Le catalyseur permet juste d'atteindre plus vite l'état d'équilibre.



Un catalyseur accélère aussi bien la transformation directe (réactifs \rightarrow produits) que la transformation inverse (produits \rightarrow réactifs). Par exemple, un catalyseur d'hydrogénation pourra également servir de catalyseur de déshydrogénation.

12.3. Catalyseur et initiateur

Un initiateur (ou promoteur) permet de démarrer une réaction donnée et par conséquent en accélère la vitesse comme un catalyseur. Par contre, l'initiateur sera consommé de manière définitive. Il subit une transformation chimique permanente contrairement au catalyseur et devra être renouvelé dans le milieu réactionnel.

12.4. La catalyse homogène

Dans ce type de catalyse, le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs. Le mécanisme en présence du catalyseur se produit en deux étapes, une première étape où celui-ci est consommé, et une deuxième étape où il est régénéré. La concentration du catalyseur va donc intervenir dans la vitesse de la réaction, c'est une caractéristique importante de la catalyse homogène.

Remarque : il existe un cas où la concentration du catalyseur n'intervient pas dans la vitesse globale : les réactions en chaîne. En effet, le catalyseur (souvent d'ailleurs un initiateur) n'intervient que dans la phase d'amorçage.

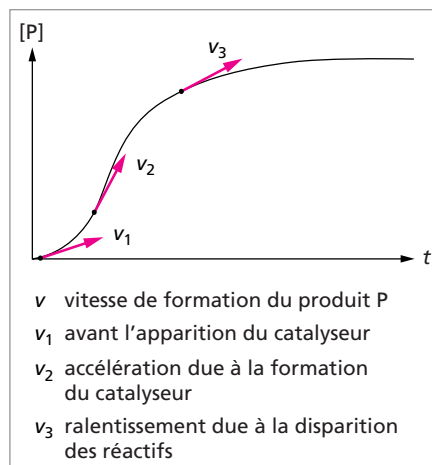
Exemple de catalyses homogènes : on peut citer la catalyse acido-basique (réaction d'estérification catalysée par H_2SO_4), la catalyse redox (oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en présence d'ions Fe^{2+}), la catalyse enzymatique.

La catalyse enzymatique est présente dans les réactions biologiques. Le catalyseur est alors une protéine appelée enzyme. Un enzyme possède des propriétés catalytiques d'une grande spécificité. Son action est due à la présence d'une partie bien précise de la molécule appelée site actif.

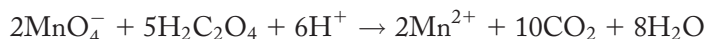
12.5. L'autocatalyse

On parle de réaction autocatalytique lorsque l'un des produits de la réaction joue le rôle de catalyseur.

Au départ la vitesse de réaction est très lente. Dès que le catalyseur apparaît dans le milieu réactionnel, on enregistre une augmentation de cette vitesse, puis elle diminue de manière plus classique. L'évolution des concentrations des réactifs ou des produits est très caractéristique comme on peut le voir dans la figure ci-contre.



Exemple : l'oxydation de l'acide oxalique par les ions permanganate suivant l'équation-bilan est autocatalysée :



Les ions Mn^{2+} sont des catalyseurs de la réaction. La réaction très lente au départ, est accélérée avec la formation des ions Mn^{2+} . Ce qui est primordial pour pouvoir l'utiliser lors du dosage de l'acide oxalique par les ions permanganate.

12.6. La catalyse hétérogène

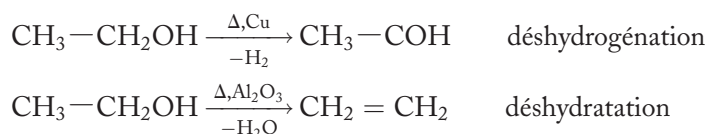
Il s'agit le plus souvent d'un catalyseur solide en contact avec un fluide, liquide ou gaz, contenant les réactifs. L'activité du catalyseur n'est plus liée à sa concentration, mais à sa surface, ou plus précisément à l'interface catalyseur solide-fluide.

Plus la surface de contact est grande et meilleure sera l'activité. On emploie donc des catalyseurs finement divisés ou poreux. Cette surface peut être activée par un traitement approprié.

Cependant, avec l'usage, l'activité du catalyseur diminue. On parle de vieillissement du catalyseur.

La catalyse hétérogène est très sélective. Dans le cas de réactions compétitives, on peut favoriser l'une ou l'autre en employant le catalyseur approprié.

Exemple : la déshydratation ou la déshydrogénation catalytique d'un alcool par chauffage en phase vapeur dépend de la nature du catalyseur solide utilisé :



Mode de fonctionnement : la catalyse se produit donc à l'interface solide-fluide. Les molécules des réactifs se fixent à la surface du catalyseur par un phénomène d'**adsorption**. Suivant le type d'interaction entre le catalyseur et les molécules réagissantes, on parle de :

- l'adsorption physique ou **physisorption** ;
- l'adsorption chimique ou **chimisorption**.

La physisorption se produit à basse température. Il y a une faible interaction entre les molécules du fluide et le catalyseur. Ce sont des interactions de type van der Waals. La réactivité des molécules est légèrement augmentée du fait de la faible modification des liaisons covalentes dans ces molécules. Le phénomène est réversible, l'adsorption et la désorption se produisent rapidement.

La chimisorption se produit à température plus élevée. Il se forme une interaction forte entre les molécules et le catalyseur, de véritables liaisons chimiques nouvelles. Ces

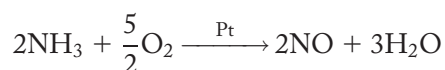
molécules adsorbées sont alors beaucoup plus réactives que dans le fluide. Le mécanisme de la réaction peut être décomposé en trois étapes :

- la chimisorption des réactifs ;
- les réactions entre les réactifs adsorbés rendus plus actifs ;
- la désorption des produits obtenus.

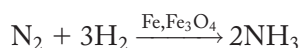
Les étapes d'adsorption et de désorption sont beaucoup plus lentes que dans le cas de la physisorption car plus énergétiques.

Exemple de catalyses hétérogènes : on peut citer les cas suivants.

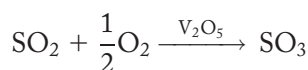
- **catalyse redox** : oxydation de l'ammoniac lors de la synthèse industrielle de l'acide nitrique (catalyseur Pt)



hydrogénation du diazote lors de la synthèse industrielle de l'ammoniac (catalyseur Fe_α)



oxydation du dioxyde de soufre lors de la synthèse industrielle de l'acide sulfurique (catalyseur V_2O_5)



- **catalyse acido-basique** : déshydratation d'un alcool en alcène déjà cité précédemment (catalyseur Al_2O_3).

ÉNONCÉS

Exercice 1 Réaction de saponification (d'après CAPES interne 1998)

1. On considère la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle (ou éthanoate d'éthyle) par l'hydroxyde de sodium. Les concentrations initiales des deux réactifs sont égales à $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Écrire l'équation-bilan de cette saponification.
 - Définir la vitesse volumique de la réaction. L'exprimer par rapport à la concentration de chaque constituant du milieu réactionnel.
 - Exprimer la vitesse de disparition de l'ester en fonction des concentrations des réactifs sachant que la réaction a un ordre et qu'elle n'a lieu que dans un sens. On notera k la constante de vitesse, a et b les ordres partiels respectivement par rapport à l'ester et à l'ion hydroxyde et c la concentration de l'ester.
 - Proposer une méthode expérimentale pour suivre la vitesse de cette réaction.
2. Au cours du temps, on observe l'évolution de la concentration en ester ; les résultats sont rassemblés dans le tableau pour une température de 20°C :

t en min	2	3	4	5	6	10
$c \times 10^3$ en mol.L^{-1}	8,10	7,40	6,80	6,30	5,90	4,65

- Établir la loi de vitesse ; on conservera les notations de la question 1.c. ; on supposera que l'ordre global de la réaction est 2.
 - Le vérifier par une méthode graphique que l'on justifiera.
3. Déterminer les valeurs de la constante de vitesse et du temps de demi-réaction.
4. L'énergie d'activation de cette réaction est de 80 kJ.mol^{-1} . Que devient $t_{1/2}$ à 60°C ? On donne $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
5. Le pH d'une solution de lessive est maintenu aux environs de $\text{pH} = 10$ par les ions polyphosphate présents. On étudie la saponification de l'acétate d'éthyle pour un mélange initial où le pH est maintenu constant à $\text{pH} = 10$. La température est de 20°C .

t en heures	0	2	5	10	20	30	40
$[\text{ester}] \times 10^2$ en mol.L^{-1}	1,00	0,87	0,71	0,50	0,25	0,13	0,06

Montrer que ces données permettent de déterminer l'ordre partiel par rapport à l'ester.

- Vérifier graphiquement, en le justifiant, qu'il est égal à 1.
- En déduire la constante apparente de vitesse puis la constante de vitesse de la réaction en précisant les unités. La valeur obtenue est-elle compatible avec le résultat de la question 3 ?

Exercice 2 Oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate (d'après CAPES interne 1999)

On étudie la vitesse de la réaction d'équation-bilan $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$.

Pour cela, on réalise l'expérience suivante : on introduit dans un erlenmeyer 20 mL d'une solution d'iodure de potassium à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et 1 mL d'empois d'amidon. On remplit une burette graduée d'une solution contenant un mélange d'iodure de potassium à $1/31 \text{ mol.L}^{-1}$ et de thiosulfate de sodium à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On verse alors, à l'aide de la burette, 1 mL de cette solution dans l'erlenmeyer. En déclenchant le chronomètre à l'instant de date $t_0 = 0 \text{ s}$, on ajoute rapidement 10 mL de peroxodisulfate de potassium à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'erlenmeyer.

À l'instant de date $t_1 = 142 \text{ s}$ que l'on note sans arrêter le chronomètre, on voit apparaître une couleur bleue dans l'erlenmeyer. On ajoute alors 1 mL de la solution contenue dans la burette, ce qui fait disparaître la teinte bleue. Celle-ci réapparaît à une date t_2 que l'on note. Et ainsi de suite on réalise une série de 6 mesures qui sont reportées dans le tableau ci-dessous :

n	1	2	3	4	5	6
t_n (en s)	142	381	625	876	1136	1406

Dans le milieu réactionnel, les ions thiosulfates réagissent avec le diiode au fur et à mesure de sa formation selon la réaction d'équation-bilan : $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$. Cette réaction est totale et instantanée.

1. Citer les différents facteurs cinétiques d'une réaction chimique.

2.a. Déterminer la concentration des ions peroxodisulfate à l'instant de date t_0 .

b. Montrer qu'aux instants de dates t_n d'apparition de la couleur bleue (avec $n \geq 1$), on a :

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \frac{20 - n}{40 \cdot (31 + n)}$$

c. Tracer le graphe $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = f(t)$ pour $0 \leq t \leq 1406 \text{ s}$.

d. Donner l'expression de la vitesse volumique de disparition de l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (on considérera le système comme fermé). Comment varie cette vitesse au cours de la réaction ?

e. La déterminer à l'instant t_3 .

3. On note a l'ordre partiel par rapport à l'ion peroxodisulfate, b l'ordre partiel par rapport à l'ion iodure et k la constante de vitesse. L'expérience montre que la vitesse volumique v de la réaction peut s'écrire :

$$v = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^a \cdot [\text{I}^-]^b$$

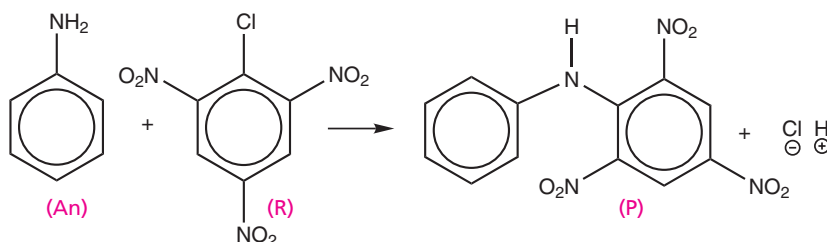
a. Vérifier que les conditions expérimentales imposent une concentration en ions iodure constante dans l'erlenmeyer.

- b. Compte tenu de ces conditions expérimentales, établir l'expression mathématique donnant la concentration en ions peroxydisulfate en fonction du temps, dans l'hypothèse où $a = 1$.
- c. Vérifier graphiquement cette hypothèse.
- d. En déduire la constante apparente de vitesse k_1 et le temps de demi-réaction, temps dont on donnera la définition.
- e. Calculer la vitesse à t_3 . Le résultat obtenu est-il conforme à celui obtenu précédemment ?
4. On réalise une deuxième expérience analogue, à la même température, en doublant les concentrations en ions iodure sans modifier les autres concentrations.
On détermine la nouvelle constante apparente de vitesse, soit $k_2 = 7,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.
En déduire en justifiant les réponses :
- a. l'ordre partiel par rapport à l'ion iodure ;
- b. la valeur de la constante de vitesse k (on précisera l'unité).
5. La réaction des ions peroxydisulfate sur les ions iodure est catalysée par les ions fer(II). Proposer une interprétation de l'intervention de ces ions. On donne :

Couple	Potentiel standard
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	2,01 V
I_2/I^-	0,54 V
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,77 V

Exercice 3 Réaction de l'aniline avec un nitrobenzène (D'après CAPES 1998)

À température ordinaire, en solution aqueuse, l'aniline réagit avec le 1-chloro-2,4,6-trinitrobenzène suivant l'équation bilan :



La cinétique de la réaction est suivie par spectrophotométrie avec un appareillage permettant l'étude des réactions rapides.

- 1.a. À 430 nm, seul absorbe le produit de la réaction noté (P). Quelle est sa couleur ?
- b. Rappeler la loi de Beer-Lambert et montrer que la mesure de l'absorbance de la solution permet de suivre l'avancement de la réaction.

2. Des études expérimentales montrent que la réaction admet un ordre partiel α par rapport à l'aniline notée (An) et un ordre partiel β par rapport au 1-chloro-2,4,6-trinitrobenzène noté (R). On désigne par k la constante cinétique de la réaction.

a. Définir la vitesse absolue V_{abs} de la réaction et sa vitesse volumique, en supposant que le volume du mélange ne varie pas au cours de la réaction.

b. Exprimer la vitesse volumique en fonction de k , α et β et des concentrations de réactifs.

c. Définir le temps de demi-réaction. Dans quel(s) cas, cette grandeur ne dépend-elle pas de la concentration initiale du réactif limitant ? Discuter.

3. Trois études cinétiques ont été réalisées à 298 K, sur des solutions aqueuses contenant initialement (R) à une concentration identique voisine de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

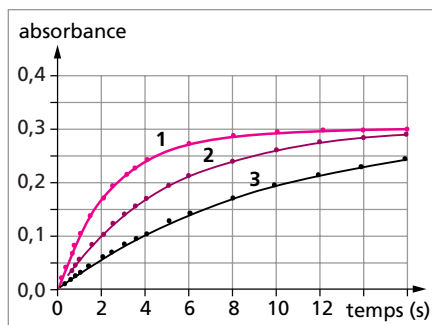
Dans chaque expériences, on a fait varier la concentration initiale d'aniline $[\text{An}]_i$ dans les proportions suivantes :

Expérience	1	2	3
Concentration initiale $[\text{An}]_i$ en mol.L^{-1}	0,200	0,100	0,050

Toutes les manipulations ont été réalisées avec le même appareillage. Les courbes donnant l'absorbance A de la solution en fonction du temps, sont reproduites ci-contre.

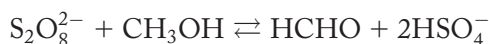
a. En utilisant uniquement les propriétés des temps de demi-réaction, montrer que l'examen des courbes 1, 2 et 3 permet de trouver les valeurs de α et β . Expliquer la manière de procéder et donner les valeurs de α et β .

b. Estimer la valeur de la constante de vitesse k et préciser son unité.



Exercice 4 Oxydation en chaîne du méthanol par l'ion peroxodisulfate (d'après agrégation interne 1994)

Une solution aqueuse de méthanol de concentration 2 mol.L^{-1} est oxydée par une solution de peroxodisulfate de sodium à la température de 80°C selon l'équation :



On a réalisé plusieurs expériences pour différentes concentrations de peroxodisulfate. La vitesse initiale de la réaction a été mesurée et reportée dans le tableau suivant :

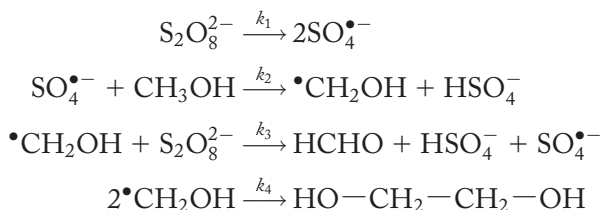
concentration initiale en peroxodisulfate (mol.L^{-1})	0,020	0,015	0,010
vitesse initiale ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	$3,96.10^{-3}$	$2,57.10^{-3}$	$1,40.10^{-3}$

1. Donner l'expression générale de la vitesse en fonction des concentrations des réactifs.

2. Montrer que l'on peut déterminer l'ordre partiel α de la réaction par rapport à l'ion peroxodisulfate grâce aux expériences réalisées ; donner en particulier la relation entre v_0 et α .

3. Déterminer la valeur de α .

4. On propose le mécanisme suivant :



a. Quelles sont les réactions d'initiation, de propagation et de rupture dans le mécanisme proposé ?

b. Qu'est ce que « l'approximation de l'état quasi stationnaire » ? Peut-on l'appliquer aux radicaux libres ?

c. Déterminer l'expression de la **vitesse initiale de formation du méthanal**. Vérifier que l'ordre de la réaction par rapport à l'ion peroxodisulfate ainsi déterminé est en accord avec celui trouvé expérimentalement.

5. Les variations de la constante de vitesse en fonction de la température sont les suivantes :

Température (°C)	90	100	110
constante ($\text{mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$)	$4,32 \cdot 10^{-2}$	$12,5 \cdot 10^{-2}$	$34,4 \cdot 10^{-2}$

a. Calculer l'énergie d'activation de la réaction.

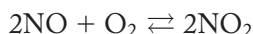
b. Comparer cette valeur aux énergies de liaison données ci-dessus. Conclure.

Données : énergie de liaison O—O dans le peroxodisulfate : $145 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; énergies de liaisons dans le méthanol de C—H : $365 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; de O—H : $461 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Potentiel standard d'oxydoréduction : $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,01 \text{ V} / \text{ENH}$.

Exercice 5 Formation du dioxyde d'azote (d'après CAPES 1994)

La vitesse de la réaction de formation du dioxyde d'azote :



diminue lorsque la température augmente.

On admet le mécanisme suivant :

Réaction i	Réaction	Caractéristique	Constante de vitesse
(1)	$2 \text{NO} \rightarrow (\text{NO})_2$	rapide	k_1
(-1)	$(\text{NO})_2 \rightarrow 2\text{NO}$	rapide	k_{-1}
(2)	$(\text{NO})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	lente	k_2

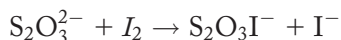
On ne tient pas compte de la réaction inverse de la réaction (2) et on suppose que l'évolution est isochore.

1. Donner l'expression de la vitesse v de la réaction globale, sachant qu'elle est du premier ordre par rapport à $(\text{NO})_2$ et O_2 .
2. En supposant qu'à tout instant le dimère est en équilibre avec le monomère, donner l'expression de la concentration du dimère $[(\text{NO})_2]$ en fonction de la concentration du monomère $[\text{NO}]$ et des constantes k_1 et k_{-1} .
3. En déduire une expression de la vitesse v de la réaction globale en fonction de la concentration en monoxyde d'azote et en dioxygène.
4. Quel est l'ordre global trouvé ?
5. Sachant que la dimérisation du monoxyde d'azote est exothermique, comment peut-on expliquer le désaccord apparent avec la loi d'Arrhénius signalé au début de l'exercice ?

Exercice 6 Enthalpie libre d'activation (d'après CAPES 1985)

Le mécanisme de la réaction de l'iode sur les thiosulfates comporte deux étapes :

1^{re} étape de constante de vitesse k_1 :



2^e étape de constante de vitesse k_2 :



En admettant une loi de vitesse globale :

$$v = k_1[\text{I}_2][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$$

1. Dire quelle est l'étape déterminante.
2. Trouver v à l'aide du principe de l'état stationnaire.
3. Représenter par un schéma les variations de l'enthalpie libre standard de la réaction en cours d'évolution.
4. Qu'appelle-t-on enthalpie libre d'activation ?

Exercice 7 Formation de l'eau (d'après CAPES 1999)

Pour la synthèse de l'eau vapeur, on propose le mécanisme suivant :

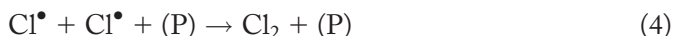


M représente toute espèce autre que les radicaux H^\bullet , HO^\bullet et O^\bullet , conduisant à des réactions de terminaison. Ces derniers sont en effet présents en quantité suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les réactions entre eux. M^\bulletH ou $\text{M}^\bullet\text{OH}$ représentent les produits de recombinaison.

1. Donner les mots caractérisant ce type de mécanisme en les définissant.
2. Préciser la signification de l'approximation de l'état quasi stationnaire de Bodenstein. La traduire en équations pour les différents centres actifs intervenant dans le mécanisme proposé.

Exercice 8 Synthèse du chlorure d'hydrogène (d'après CAPES 1980)

Le mécanisme de la réaction entre l'hydrogène et le chlore avec initiation photochimique est celui d'une réaction en chaîne :



où P représente un partenaire de choc (molécule du milieu ou paroi).

1. Calculer la longueur d'onde maximale des radiations électromagnétiques permettant la dissociation du chlore [réaction (1)].

Pourquoi n'envisage-t-on pas la réaction (1') suivante :



2. Justifier la nécessité d'un partenaire de choc (P) dans la réaction (4).
3. Les radicaux Cl^\bullet et H^\bullet étant particulièrement instables, on leur applique le principe des états quasi stationnaires.

Exprimer la vitesse de formation du chlorure d'hydrogène en fonction de k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , $[\text{Cl}_2]$ et $[\text{H}_2]$. On désigne par k_1 , k_2 , k_3 et k_4 les constantes de vitesses respectives des étapes (1), (2), (3) et (4).

Données :

constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

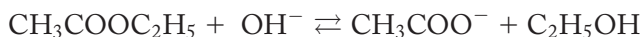
constante d'Avogadro : $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

célérité de la lumière : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

énergies de liaison : $E_{\text{Cl}-\text{Cl}} = 242 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $E_{\text{H}-\text{H}} = 431 \text{ kJ.mol}^{-1}$

SOLUTIONS

1 1.a. La saponification d'un ester résulte de l'action des ions hydroxyde sur cet ester. Les produits formés sont un alcool et le carboxylate. Dans le cas présent, l'équation-bilan s'écrit :



b. On définit la vitesse volumique comme :

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad \xi \text{ avancement de la réaction, } V \text{ volume du milieu réactionnel}$$

Si l'on exprime cette vitesse dans le cas de la réaction de saponification :

$$v = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = -\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = \frac{d[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{dt} = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{dt}$$

c. D'après l'énoncé, la réaction ne se produit que dans le sens de la saponification. La réaction a un ordre, les ordres partiels sont a et b respectivement par rapport à l'ester et aux ions hydroxyde. On note k la constante de vitesse. La vitesse de disparition de l'ester s'exprime :

$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k \cdot [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^a \cdot [\text{OH}^-]^b \quad (\text{E1})$$

Les conditions initiales sont :

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_0 = [\text{OH}^-]_0 = C_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Les deux réactifs sont introduits en quantités égales, donc en respectant la stœchiométrie de la réaction. Ils resteront en proportions stœchiométriques tout au long de l'expérience. À tout instant :

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{OH}^-] = C = C_0 - \frac{\xi}{V}$$

La relation (E1) devient :

$$\begin{aligned} v &= -\frac{dC}{dt} = k \cdot C^a \cdot C^b \\ -\frac{dC}{dt} &= k \cdot C^{a+b} = k \cdot C^p \end{aligned} \quad (\text{E2})$$

en notant p l'ordre global : $p = a + b$

d. Un suivi cinétique peut être réalisé en notant l'évolution de la concentration en ions hydroxyde. On prélève à intervalles de temps réguliers un faible volume dans le milieu réactionnel, de façon à ne pas perturber la réaction de saponification. Et on dose par colorimétrie par exemple ce prélèvement après avoir réalisé une trempe dans la glace (blocage cinétique).

2.a. On suppose que l'ordre global est égal à 2. On obtient la loi cinétique par intégration de la relation (E2).

$$\begin{aligned}
 -\frac{dC}{dt} &= k.C^2 \\
 -\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} &= k \int_0^t dt \\
 \boxed{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k.t} & \quad (E3)
 \end{aligned}$$

b. On trace le graphe de l'évolution de l'inverse de la concentration en fonction du temps $\frac{1}{C} = f(t)$. On doit obtenir une droite de pente k et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{C_0}$. En utilisant le tableau de valeur de l'énoncé, on obtient le graphe ci-contre.

On observe un bon alignement des points sur le tracé. On vérifie graphiquement que $\frac{1}{C}$ est une fonction affine du temps. La réaction est bien d'ordre global 2.



3. Le graphe précédent permet d'obtenir une valeur expérimentale de la constante de vitesse, puisque k est égale à la pente de la droite tracée. Comme on observe que le dernier point, à $t = 10$ min, n'est pas aligné avec les autres, on effectue une régression linéaire sur les six premiers points du graphe. On obtient l'équation mathématique $Y = a \times t + b$ avec $a = 11,64 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $b = 100,2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ et un coefficient de corrélation $r = 0,9992$. La constante de vitesse est $k = 11,64 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ est le temps au bout duquel $C = \frac{C_0}{2}$. En reprenant la loi de vitesse (E3), il vient :

$$\begin{aligned}
 \frac{2}{C_0} - \frac{1}{C_0} &= k.\tau_{1/2} \\
 \tau_{1/2} &= \frac{1}{k.C_0} \quad (E4)
 \end{aligned}$$

A. N. $\tau_{1/2} = \frac{1}{11,64 \times 1,00 \cdot 10^{-2}} = 8,59 \text{ min} = 8 \text{ min } 35 \text{ s}.$

4. Nous avons déterminé graphiquement la valeur de la constante de vitesse à 20°C . Connaissant la valeur de l'énergie d'activation, E_a , on peut calculer la valeur de cette

constante de vitesse à tout autre température. D'après la loi d'Arrhénius :

$$k(T) = A. \exp \left(-\frac{E_a}{R.T} \right)$$

avec A facteur préexponentiel indépendant de T et R constante des gaz parfait.

Pour deux températures T_1 et T_2 :

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \exp \left(\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right)$$

À $T_2 = 60^\circ\text{C} = 333\text{ K}$:

$$\begin{aligned} k(333\text{ K}) &= k(293\text{ K}). \exp \left(\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{333} \right) \right) \\ &= 11,64 \times \exp \left(\frac{80.10^3}{8,314} \times \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{333} \right) \right) \\ k(60^\circ\text{C}) &= 601,4\text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1} \end{aligned}$$

On en déduit la valeur du temps de demi-réaction en utilisant la relation (E4) :

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{601,4 \times 1,00.10^{-2}} = 0,17\text{ min} = 10\text{ s}$$

5. On impose de nouvelles conditions expérimentales. Le milieu est tamponné, la concentration en ions hydroxyde reste constante au cours du temps :

$$[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} = 10^{-4}\text{ mol.L}^{-1} = \text{cte}$$

L'expression de la vitesse devient :

$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k.[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^a.[\text{OH}^-]^b = k'.[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^a$$

avec k' la constante apparente,

$$k' = k.[\text{OH}^-]^b = \text{cte} \quad (\text{E5})$$

Il y a dégénérescence de l'ordre global : $p = a$. On peut donc déterminer expérimentalement la valeur de cet ordre partiel a par rapport à l'ester.

6. Si l'on pose l'hypothèse que cet ordre est égal à 1, la loi cinétique devient :

$$v = -\frac{dC}{dt} = k'.C$$

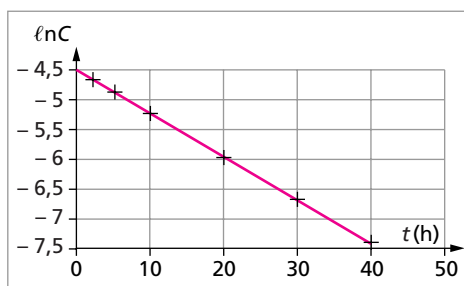
en intégrant :

$$\begin{aligned} \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} &= -k'. \int_0^t dt \\ \ln C - \ln C_0 &= -k'.t \end{aligned}$$

$$\ln C = \ln C_0 - k'.t$$

$$\text{ou} \quad C = C_0. \exp(-k'.t)$$

On vérifie graphiquement l'hypothèse $a = 1$, en traçant l'évolution de $\ln C$ en fonction du temps. Si la réaction est bien d'ordre 1 par rapport à l'ester, on doit obtenir une droite de pente $-k'$ et d'ordonnée à l'origine $\ln C_0$. En utilisant les valeurs de l'énoncé, on obtient le graphe représenté sur la figure ci-contre.



La fonction tracée est bien caractéristique d'une réaction d'ordre 1 avec un bon alignement des points sur le graphe.

7. La pente du tracé précédent peut être obtenue par régression linéaire. On obtient l'équation mathématique :

$$Y = a \times t + b \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} a &= -0,0697 \text{ heure}^{-1} \\ b &= -4,60 \end{aligned}$$

avec un coefficient de corrélation $r = 0,9998$

La constante apparente de vitesse est $k' = 0,0697 \text{ heure}^{-1}$. L'ordre partiel par rapport à l'ester est égal à 1 d'après la question précédente.

On a trouvé dans l'expérience sans dégénérescence de l'ordre que l'ordre global valait 2, on en déduit que l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde est égal à 1 également.

D'après la relation (E5) entre k et k' , il vient :

$$k = \frac{k'}{[\text{OH}^-]} = \frac{0,0697}{10^{-4}} = 697 \text{ heure}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

soit
$$k = \frac{697}{60} = 11,6 \text{ min}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On retrouve la valeur numérique de la question 3.

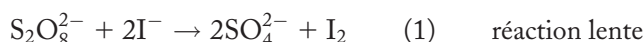
2 1. On appelle facteurs cinétiques tous les paramètres qui influent sur la vitesse d'une réaction. On classe parmi les principaux facteurs cinétiques :

- les concentrations des réactifs
- la température
- la présence d'un catalyseur

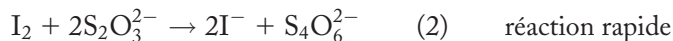
2.a. À t_0 , la concentration en ions peroxodisulfate dans le milieu réactionnel est :

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^0}{V_{\text{mélange}}} = \frac{10 \cdot 10^{-3} \times 5,0 \cdot 10^{-2}}{(20 + 1 + 1 + 10) \cdot 10^{-3}} = 1,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b. On étudie cinétiquement la réaction entre les ions peroxodisulfate et les ions iodure :



en introduisant dans le milieu des ions thiosulfate en quantité connue qui réagissent instantanément avec le diiode formé selon :



Tant qu'il reste dans le milieu des ions thiosulfate, le diiode formé par la réaction (1) est réduit instantanément selon la réaction (2). La couleur bleue apparaissant signifie l'épuisement des ions thiosulfate dans le milieu. On sait à cet instant la quantité d'ions peroxodisulfate qui a disparue :

$$n_{\text{SO}_8^{2-}}^{\text{disparue}} = n_{\text{I}_2}^{\text{formée selon (1)}} = \frac{1}{2} \cdot n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\text{versée}}$$

À t_n , après un $n^{\text{ième}}$ ajout, la quantité d'ions peroxodisulfate restant est :

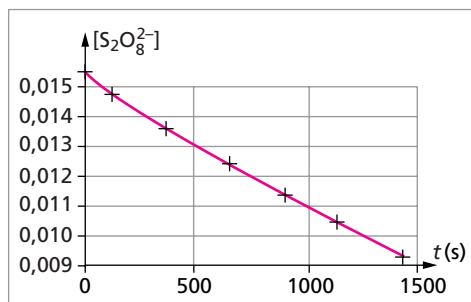
$$n_{\text{SO}_8^{2-}}^{\text{restant}} = n_{\text{SO}_8^{2-}}^0 - \frac{1}{2} \cdot n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\text{versée}} = 10 \cdot 10^{-3} \times 5,0 \cdot 10^{-2} - \frac{1}{2} \times n \times 1 \cdot 10^{-3} \times 5,0 \cdot 10^{-2}$$

soit une concentration en ions peroxodisulfate :

$$\begin{aligned} [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_n &= \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^{\text{restant}}}{V_{\text{total}}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-2} \times \left(10 - \frac{n}{2}\right) \cdot 10^{-3}}{(20 + 1 + 10 + n) \cdot 10^{-3}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-2} \times \left(10 - \frac{n}{2}\right)}{31 + n} \\ &= \frac{20 - n}{40 \times (31 + n)} \end{aligned}$$

c. À l'aide de la formule établie, on peut calculer la concentration $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ en fonction du temps. Les valeurs sont regroupées dans le tableau et tracé ci-dessous.

t (s)	0	142	381	625	876	1 136	1 406
$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ mol.L ⁻¹	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$0,95 \cdot 10^{-2}$



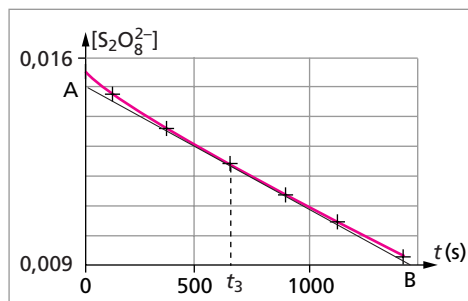
d. Expression de la vitesse volumique de disparition de l'ion peroxodisulfate :

$$v = - \frac{d [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt}$$

On définit graphiquement cette vitesse de disparition comme l'opposé de la pente à la courbe $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = f(t)$ du graphe précédent. On observe que cette pente diminue

en valeur absolue au cours du temps, la vitesse de disparition des ions peroxodisulfate diminue donc au fur et à mesure de la consommation de cette espèce.

e. On détermine graphiquement la vitesse de disparition des ions peroxodisulfate à l'instant t_3 sur le graphe tracé précédemment par le calcul de la pente de la tangente à la courbe au point considéré. Cette tangente est représentée sur le graphe ci-contre ; la pente est calculée à partir des points A et B.



$$v_{t_3} = -\frac{Y_B - Y_A}{X_B - X_A} = -\frac{0,009 - 0,0152}{1\,420 - 0} = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Il faut relativiser ce résultat numérique au cause de l'imprécision de la méthode graphique employée. Le positionnement de la tangente à la courbe est en effet relativement délicat.

3.a. Tant qu'il y a des ions thiosulfate dans le milieu réactionnel, les ions iodure consommés par la réaction (1) sont régénérés par la réaction (2). Montrons que la concentration $[I^-]$ reste constante au cours du temps.

Les ions iodure sont introduits dans le milieu par le versement initial des 20 mL de la solution d'iodure de potassium, ainsi que par chaque ajout de la solution contenue dans la burette.

La quantité totale d'ions iodure versée au $n^{\text{ième}}$ ajout à la burette est donc :

$$n_{I^-}^{\text{total}} = n_{I^-}^{\text{solution KI}} + n_{I^-}^{\text{burette}} = 20 \cdot 10^{-3} \times 5,0 \cdot 10^{-2} + n \cdot 10^{-3} \times \frac{1}{31} \text{ mol}$$

soit une concentration totale :

$$\begin{aligned} [I^-]_{t_n} &= \frac{n_{I^-}^{\text{total}}}{V_{\text{total}}} = \frac{\left(20 \times 0,05 + \frac{n}{31}\right) \cdot 10^{-3}}{(31 + n) \cdot 10^{-3}} = \frac{1 + \frac{n}{31}}{31 + n} = \frac{31 + n}{31 \cdot (31 + n)} \\ &= \frac{1}{31} = 3,22 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

La concentration en ions iodure est indépendante de n , le nombre de mL ajoutés à la burette. Tant que l'iode est entièrement sous forme I^- , donc aussi longtemps qu'il reste des ions thiosulfate dans le milieu, la concentration $[I^-]$ est constante.

b. Dans les conditions expérimentales, $[I^-]$ constante, il y a dégénérescence de l'ordre. La vitesse s'exprime :

$$v = k \cdot [S_2O_8^{2-}]^a \cdot [I^-]^b = k_1 \cdot [S_2O_8^{2-}]^a \quad \text{avec } k_1 = k \cdot [I^-]^b \text{ la constante apparente.}$$

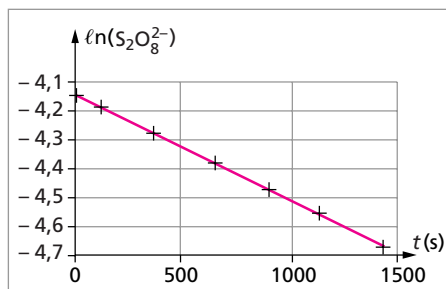
Dans l'hypothèse où $a = 1$, on établit la relation donnant l'évolution de $[S_2O_8^{2-}]$ en fonction du temps :

$$v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_1 \cdot [S_2O_8^{2-}]$$

$$\int \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]} = -k_1 \cdot \int_0^t dt$$

$$\ln [S_2O_8^{2-}]_t - \ln [S_2O_8^{2-}]_0 = -k_1 \cdot t \quad \text{ou} \quad [S_2O_8^{2-}]_t = [S_2O_8^{2-}]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

c. On vérifie l'hypothèse $a = 1$, en traçant la fonction $\ln [S_2O_8^{2-}] = f(t)$ sur la figure ci-contre. On doit obtenir en accord avec la relation précédente une droite de pente $-k'$ et d'ordonnée à l'origine $\ln [S_2O_8^{2-}]_0$. L'allure du graphe, avec le bon alignement des points, valide l'hypothèse $a = 1$ pour l'ordre partiel par rapport aux ions $S_2O_8^{2-}$.



d. On effectue une régression linéaire sur les points du graphe précédent. On obtient ainsi l'équation :

$$Y = A \times t + B \quad \begin{array}{l} \text{avec} \\ \text{et} \end{array} \quad \begin{array}{l} A = -3,54 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \\ B = -4,16 \end{array}$$

La constante apparente de vitesse est égale à :

$$k_1 = 3,54 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la concentration des ions peroxydisulfate a diminué de moitié :

$$[S_2O_8^{2-}]_{t_{1/2}} = \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{2}$$

en remplaçant dans la loi cinétique, on obtient l'expression de $t_{1/2}$:

$$\ln \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{2} - \ln [S_2O_8^{2-}]_0 = -k_1 \cdot t_{1/2} \Rightarrow \ln \frac{1}{2} = -k_1 \cdot t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

$$\text{Application numérique : } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{3,54 \cdot 10^{-4}} = 1\,958 \text{ s}$$

e. Calcul de la vitesse à $t_3 = 625 \text{ s}$:

$$v_{t_3} = k_1 \cdot [S_2O_8^{2-}]_{t_3} = 3,54 \cdot 10^{-4} \times 1,25 \cdot 10^{-2} = 4,43 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Le résultat est conforme avec celui obtenu à la question 2.e.

4.a. On recommence l'expérience en doublant la concentration en ions iodure :

$$[I^-]_{\text{exp 2}} = 2 \cdot [I^-]_{\text{exp 1}}$$

Dans ces conditions, on détermine une nouvelle valeur pour la constante apparente k_2 . La connaissance de k_1 et k_2 permet de déterminer l'ordre partiel b par rapport aux ions I^- :

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k \cdot [I^-]_{\text{exp 2}}^b}{k \cdot [I^-]_{\text{exp 1}}^b} = \left(\frac{[I^-]_{\text{exp 2}}}{[I^-]_{\text{exp 1}}} \right)^b = 2^b$$

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = b \cdot \ln 2 \quad b = \frac{\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)}{\ln 2} = \frac{\ln \left(\frac{7,2 \cdot 10^{-4}}{3,54 \cdot 10^{-4}} \right)}{\ln 2} = 1,02 \approx 1$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions iode.

b. On en déduit la valeur de la constante de vitesse k :

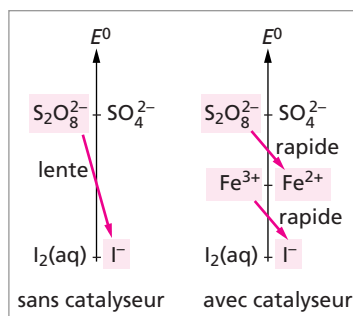
$$k = \frac{k_1}{[I^-]_{\text{exp 1}}} = \frac{3,54 \cdot 10^{-4}}{3,23 \cdot 10^{-2}} = 1,10 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. La réaction d'oxydation des ions iodeure par les ions peroxodisulfate peut être catalysée par les ions fer(II). On explique cette catalyse par la position intermédiaire du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ par rapport aux espèces réagissantes.

Sans la présence des ions fer(II) il se produit une réaction lente entre $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et I^- . La présence des ions fer(II) conduit à un mécanisme en deux étapes. Une première réaction entre les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et les ions Fe^{2+} , puis une deuxième réaction entre les ions Fe^{3+} et les ions I^- (figure ci-contre).

On remplace une réaction lente entre deux anions, par deux réactions rapides à chaque fois entre un anion et un cation. Il s'agit d'une catalyse redox homogène, les ions fer(II) étant dans la même phase aqueuse que les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et I^- .

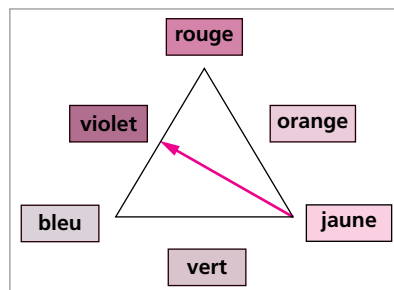
	E^0	(V/ENH)
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$		2,01
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$		0,77
$\text{I}_2(\text{aq}) / I^-$		0,54



3 1.a. Le produit (P) absorbe à $\lambda = 430 \text{ nm}$, une radiation situé dans le violet. Cette radiation correspond à la couleur complémentaire de celle du produit (P). Ce produit est donc jaune d'après le triangle des couleurs repris ci-contre.

b. La loi de Beer-Lambert donne la relation entre l'absorbance A d'une solution donnée et la concentration C de l'espèce absorbante :

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot C$$



ε est le coefficient d'extinction (ou d'absorption) molaire, il dépend de la longueur d'onde et de la température. ℓ est l'épaisseur de solution mesurée.

Cette relation de Beer-Lambert est vérifiée pour des solutions peu concentrées et pour un rayonnement rigoureusement monochromatique.

L'étude spectrophotométrique du milieu réactionnel au cours du temps permet de suivre l'évolution de la concentration de l'espèce (P) absorbante. Cette méthode expérimentale est bien adaptée au suivi cinétique de la réaction, et cela sans perturber le milieu réactionnel, puisque l'on ne fait pas de prélèvement, on se contente d'enregistrer l'absorbance de la solution.

2.a. On définit la vitesse de la réaction (appelée vitesse absolue) comme :

$$V = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{dn_{An}}{dt} = -\frac{dn_R}{dt} = \frac{dn_P}{dt}$$

Pour un système isochore, on utilisera la vitesse volumique :

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = -\frac{d[An]}{dt} = -\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

b. D'après les données de l'énoncé, la vitesse volumique peut s'exprimer :

$$v = k \cdot [An]^\alpha \cdot [R]^\beta$$

c. On définit le temps de demi-réaction, comme le temps au bout duquel la moitié de la quantité initiale de réactif a disparue.

À $t = t_{1/2}$ $[An]_{t_{1/2}} = \frac{[An]_0}{2}$ ou $[R]_{t_{1/2}} = \frac{[R]_0}{2}$ selon le réactif limitant.

Dans le cas d'une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la quantité initiale de réactif. Il est lié à la constante de vitesse k' par la relation $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'}$.

Comme cela est caractéristique des réactions d'ordre 1, on peut utiliser cette propriété du temps de demi-réaction pour montrer qu'une réaction étudiée est effectivement d'ordre 1. Il faut un temps $\Delta t = t_{1/2}$ pour que la concentration du réactif limitant soit diminuée de moitié quelle que soit cette concentration. Donc pour passer de C_0 , concentration initiale, à $\frac{C_0}{2}$, il faut un temps $\Delta t = t_{1/2}$.

De même, pour passer de $\frac{C_0}{2}$ à $\frac{C_0}{4}$, il faut $\Delta t = t_{1/2}$. On en déduit que pour passer de C_0 à $\frac{C_0}{4}$ il faut un temps $\Delta t = 2t_{1/2}$. On définit cet intervalle de temps par analogie comme $t_{1/4}$.

Au final pour une réaction d'ordre 1, on a la relation $t_{1/4} = 2t_{1/2}$.

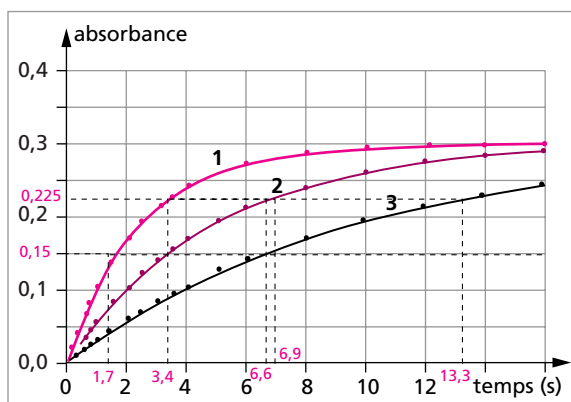
On pourrait montrer de même que $t_{1/8} = 2t_{1/4} = 4t_{1/2}$.

3.a. Les trois études sont réalisées avec une concentration initiale en composé (R) valant $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et des concentrations en aniline égales respectivement à $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ et $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans tous les cas $[R] \ll [An]$. Le réactif (R) étant limitant, l'aniline en large excès conserve une concentration quasi constante. On pose $k' = k \cdot [An]^\alpha$. Il vient $v = k' \cdot [R]^\beta$ k' étant la constante apparente de vitesse.

Il y a dégénérescence de l'ordre. L'ordre apparent ne vaut plus que β . La valeur de β pourra être déterminée avec l'une des trois expériences. Les trois expériences permettent de déterminer plusieurs valeurs de la constantes apparentes k' . L'évolution de k' pour des concentrations d'aniline différentes permettra de déterminer la valeur de α , et celle de k . L'évolution de l'absorbance en fonction du temps permet de suivre l'avancement de la réaction.

L'absorbance tend pour les trois expériences vers une valeur limite, $A_\infty = 0,3$, que l'on peut considérer comme correspondant à la fin de la réaction, ξ_∞ . Le temps de demi-réaction correspondant à la disparition de la moitié du réactif (R) est également le temps correspondant à la formation de la moitié du composé (P) potentiellement formé à t_∞ . Le temps de demi-réaction correspond à



une absorbance mesurée $A_{1/2} = \frac{A_\infty}{2} = 0,15$. De même $t_{1/4}$ correspond à $A_{1/4} = \frac{3A_\infty}{4} = 0,225$. Relevons sur le graphe ci-dessus $t_{1/2}$ et $t_{1/4}$ pour les trois expériences.

Les valeurs sont reportées dans le tableau.

	1 ^{re} étude	2 ^e étude	3 ^e étude
$t_{1/2}$	1,7	3,4	6,6
$t_{1/4}$	3,4	6,9	13,3

On vérifie pour les trois études que $t_{1/4} = 2 \times t_{1/2}$. La réaction est d'ordre 1 par rapport au réactif R : $\beta = 1$.

Les valeurs de $t_{1/2}$ obtenues permettent de calculer les valeurs de k' , la constante apparente, pour les trois études :

$$1^{\text{re}} \text{ étude : } k'_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 0,407 \text{ s}^{-1}$$

$$2^{\text{e}} \text{ étude : } k'_2 = 0,204 \text{ s}^{-1}$$

$$3^{\text{e}} \text{ étude : } k'_3 = 0,105 \text{ s}^{-1}$$

D'après la relation $k' = k \cdot [An]^\alpha$, en comparant les études on peut déterminer α .

$$1^{\text{re}} \text{ étude : } k'_1 = k \cdot [An]_1^\alpha = k \cdot (0,200)^\alpha$$

$$2^{\text{e}} \text{ étude : } k'_2 = k \cdot [An]_2^\alpha = k \cdot (0,100)^\alpha$$

3^e étude : $k'_3 = k \cdot [\text{An}]_3^\alpha = k \cdot (0,050)^\alpha$

Comparaison de l'étude 1 et de l'étude 2 :

$$\frac{k'_1}{k'_2} = \frac{k \cdot [\text{An}]_1^\alpha}{k \cdot [\text{An}]_2^\alpha} \Rightarrow \frac{0,407}{0,204} = \frac{(0,200)^\alpha}{(0,100)^\alpha} \Rightarrow 1,995 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 0,996 \approx 1$$

De même :

$$\frac{k'_1}{k'_3} = \frac{k \cdot [\text{An}]_1^\alpha}{k \cdot [\text{An}]_3^\alpha} \Rightarrow \frac{0,407}{0,105} = \frac{(0,200)^\alpha}{(0,050)^\alpha} \Rightarrow 3,876 = 4^\alpha \Rightarrow \alpha = 0,977 \approx 1$$

On trouve un ordre partiel par rapport à l'aniline : $\alpha = 1$. L'expression générale de la vitesse de la réaction est :

$$v = k \cdot [\text{An}] \cdot [\text{R}]$$

L'ordre global est égal à 2.

b. La constante de vitesse k peut enfin être calculée :

$$k = \frac{k'}{[\text{An}]}$$

On obtient une valeur numérique de k pour chaque étude. Les valeurs sont reportées dans le tableau ci-dessous.

	1 ^{re} étude	2 ^e étude	3 ^e étude
$[\text{An}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,200	0,100	0,050
$k' \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0,407	0,204	0,105
$k \text{ (s}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{.L)}$	2,04	2,04	2,10

Soit une valeur moyenne $k = 2,06 \text{ s}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{.L}$.

4 1. $v = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = -\frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt} = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\alpha \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]^\beta$

avec k la constante de vitesse, α et β les ordres partiels par rapport aux deux réactifs.

2. Les conditions expérimentales sont telles que la concentration initiale en méthanol est au moins 100 fois supérieure à celle en ions peroxodisulfate :

$$[\text{CH}_3\text{OH}]_0 \geq 100 \times [\text{SO}_8^{2-}]_0$$

On peut donc considérer le méthanol en large excès, si bien que sa concentration sera peu modifiée par l'avancement de la réaction.

Si l'on pose $k' = k \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]^\beta \approx k \cdot ([\text{CH}_3\text{OH}]_0)^\beta$, k' étant la constante apparente de vitesse, la loi de vitesse devient :

$$v = k' \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\alpha$$

Il y a dégénérescence de l'ordre global de la réaction. Expérimentalement, on pourra déterminer α l'ordre partiel par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Notamment à $t = 0$:

$$v_0 = k' \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^\alpha$$

ou

$$\ln v_0 = \ln k' + \alpha \ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$$

3. En utilisant les résultats des trois expériences, on obtient la valeur de α .

Avec les expériences 1 et 2 :

$$\alpha = \frac{\ln v_0^{\text{exp } 2} - \ln v_0^{\text{exp } 1}}{\ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^{\text{exp } 2} - \ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^{\text{exp } 1}} = \frac{\ln (2,57 \cdot 10^{-3}) - \ln (3,96 \cdot 10^{-3})}{\ln (0,015) - \ln (0,020)} = 1,502.$$

Avec les expériences 2 et 3 : $\alpha = \frac{\ln (1,40 \cdot 10^{-3}) - \ln (2,57 \cdot 10^{-3})}{\ln (0,010) - \ln (0,015)} = 1,498.$

Avec les expériences 1 et 3 : $\alpha = \frac{\ln (1,40 \cdot 10^{-3}) - \ln (3,96 \cdot 10^{-3})}{\ln (0,010) - \ln (0,020)} = 1,500.$

La valeur de α est au final 1,5 ou $\frac{3}{2}$.

4. Le mécanisme proposé est un processus en chaîne.

a. On distingue la **phase d'initiation**, l'étape 1, pendant laquelle se crée un centre actif $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

Les étapes 2 et 3 constituent la **phase de propagation** du processus avec apparition d'un deuxième centre actif $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$. Ces deux étapes se reproduisent en boucle un très grand nombre de fois. Leur superposition aboutit à l'équation-bilan de la réaction.

Au cours de l'étape 4, il y a disparition d'un centre actif avec formation d'une nouvelle espèce chimique non désirée. Cela constitue une **phase de rupture** du processus.

b. L'approximation de l'état quasi-stationnaire, ou principe de Bodenstein, dit qu'un intermédiaire réactionnel IR apparaissant au cours du mécanisme ne va pas s'accumuler dans le milieu réactionnel du fait de sa stabilité relative. Cet intermédiaire va rester en faible quantité quasi constante, après un laps de temps appelé « phase d'induction ».

Cela se traduit par la relation mathématique $\frac{d[\text{IR}]}{dt} \approx 0$

Les radicaux libres $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ qui sont formés durant le mécanisme sont des intermédiaires réactionnels puisqu'ils n'apparaissent pas dans le bilan de la réaction. Ce sont des espèces très réactives du fait de la présence de l'électron célibataire. On peut donc sans problème leur appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire. On obtient les relations suivantes :

$$\frac{d[\text{SO}_4^{\bullet-}]}{dt} = 2 \cdot k_1 \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] - k_2 \cdot [\text{SO}_4^{\bullet-}] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] + k_3 \cdot [\bullet\text{CH}_2\text{OH}] \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0 \quad (\text{E1})$$

$$\frac{d[\bullet\text{CH}_2\text{OH}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{SO}_4^{\bullet-}] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] - k_3 \cdot [\bullet\text{CH}_2\text{OH}] \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] - 2 \cdot k_4 \cdot [\bullet\text{CH}_2\text{OH}]^2 = 0 \quad (\text{E2})$$

c. La vitesse de formation du méthanal s'exprime suivant :

$$\frac{d[\text{HCHO}]}{dt} = k_3 \cdot [\bullet\text{CH}_2\text{OH}] \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (\text{E3})$$

En combinant les relations (E1) et (E2) il vient :

$$(\text{E1}) + (\text{E2}) \quad 2 \cdot k_1 \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] - 2 \cdot k_4 \cdot [\bullet\text{CH}_2\text{OH}]^2 = 0$$

$$[\bullet\text{CH}_2\text{OH}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4} \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} \quad (\text{E4})$$

En remplaçant cette dernière relation dans (E3), la vitesse de formation devient :

$$v = \frac{d[\text{HCHO}]}{dt} = k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^{3/2}$$

Notamment à $t = 0$:

$$v_0 = k' \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^{3/2} \quad \text{avec} \quad k' = k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}$$

On vérifie en particulier que l'ordre partiel par rapport aux ions peroxodisulfate est égal à 3/2.

5. La relation liant la constante de vitesse à la température est la loi d'Arrhénius :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R \cdot T^2} \quad \text{ou sous sa forme intégrée} \quad k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{ou} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (\text{E5})$$

On suppose que l'énergie d'activation E_a et le terme préexponentiel A sont indépendants de la température.

La connaissance de la valeur de k à différentes températures permet de déterminer expérimentalement la valeur de l'énergie d'activation E_a .

a. D'après la relation (E5) :

$$\ln k_{T_2} - \ln k_{T_1} = -\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$E_a = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

En utilisant les résultats expérimentaux fournis par l'énoncé :

$$E_a = \frac{8,314 \times \ln \left(\frac{12,5 \cdot 10^{-2}}{4,32 \cdot 10^{-2}} \right)}{\frac{1}{273 + 90} - \frac{1}{273 + 100}} = 119,6 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_a = \frac{8,314 \times \ln \left(\frac{34,4 \cdot 10^{-2}}{4,32 \cdot 10^{-2}} \right)}{\frac{1}{273 + 90} - \frac{1}{273 + 110}} = 119,9 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_a = \frac{8,314 \times \ln \left(\frac{34,4 \cdot 10^{-2}}{12,5 \cdot 10^{-2}} \right)}{\frac{1}{273 + 100} - \frac{1}{273 + 110}} = 120,2 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Au final, la valeur de l'énergie d'activation est $E_a = 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b. Si on compare l'énergie d'activation avec les énergies de liaison données par l'énoncé, on trouve que E_a est assez proche de l'énergie de la liaison O—O dans l'ion peroxodisulfate. Cela est en accord avec le mécanisme proposé où justement la phase d'initiation consiste à former le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ par rupture de cette liaison O—O dans l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. On peut aussi dire que c'est la liaison la plus fragile parmi les réactifs, et donc la plus facile à rompre. Une fois le pont oxygène rompu dans l'ion peroxodisulfate, le mécanisme est déclenché et les étapes suivantes peuvent se produire.

5 1. La réaction est d'ordre 1 par rapport à $(\text{NO})_2$ et O_2 :

$$v = k_2 \cdot [(\text{NO})_2] \cdot [\text{O}_2] \quad (\text{E1})$$

Cette loi de vitesse est en accord avec le mécanisme proposé. L'étape (2) lente est cinétiquement déterminante et impose sa vitesse au processus global.

2. La première étape du mécanisme correspond à l'établissement d'un équilibre rapide entre le monomère NO et le dimère $(\text{NO})_2$.

Les vitesses de ces deux réactions opposées sont :

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{NO}]^2$$

$$v_{-1} = k_{-1} \cdot [(\text{NO})_2]$$

On aboutit rapidement à un équilibre où :

$$v_1 = v_{-1}$$

$$k_1 \cdot [\text{NO}]^2 = k_{-1} \cdot [(\text{NO})_2] \quad \text{et} \quad [(\text{NO})_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [\text{NO}]^2 \quad (\text{E2})$$

$$\text{de plus} \quad \frac{[(\text{NO})_2]}{[\text{NO}]^2} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_T^\circ \quad (\text{E3})$$

avec K_T° la constante d'équilibre.

3. En combinant l'expression de la vitesse (E1) et la relation (E2), il vient la loi de vitesse :

$$v = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

Soit un ordre partiel 2 par rapport au monoxyde d'azote NO et un ordre partiel 1 par rapport au dioxygène.

4. L'ordre global vaut donc $p = 2 + 1 = 3$.

5. L'énoncé du problème indique que la vitesse diminue quand la température augmente. Cela est contraire à la loi d'Arrhénius. D'après cette loi, la constante de vitesse dépend de la température selon :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R \cdot T^2} \quad \text{ou sous la forme intégrée } k = A \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

donc quand T augmente, k augmente.

Si l'on reprend la loi de vitesse établit précédemment :

$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] \quad \text{avec} \quad k = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}}$$

la constante de vitesse k est une combinaison des constantes de vitesse des actes élémentaires.

Les constantes de vitesses des actes élémentaires obéissent à la loi d'Arrhénius.

Posons $k = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} = k_2 \cdot K_T^\circ$, d'après la relation (E3)

d'où $\ln k = \ln k_2 + \ln K_T^\circ$

en effectuant la différentielle par rapport à T :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{d \ln K_T^\circ}{dT} \quad (\text{E4})$$

d'après la loi d'Arrhénius $\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_{a2}}{R \cdot T^2}$

d'après la loi de Van't Hoff $\frac{d \ln K_T^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R \cdot T^2}$

La relation (E4) devient : $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_{a2}}{R \cdot T^2} + \frac{\Delta_r H^\circ}{R \cdot T^2} = \frac{1}{R \cdot T^2} \cdot (E_{a2} + \Delta_r H^\circ)$

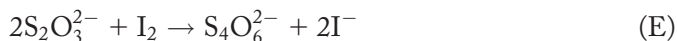
La réaction (1) est exothermique : $\Delta_r H^\circ < 0$.

On explique le désaccord apparent avec la loi d'Arrhénius pour la constante de vitesse k en supposant que globalement

$$E_{a2} + \Delta_r H^\circ < 0 \quad \text{et} \quad \frac{d \ln k}{dT} < 0$$

k est donc une fonction décroissante de la température.

6 Le mécanisme proposé est en deux étapes successives. Il apparaît un intermédiaire réactionnel au cours de la première étape, l'espèce $\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-$ qui n'est pas dans l'équation-bilan de la réaction :



La vitesse globale de la réaction est donc la somme des vitesses des deux processus.

1. La loi de vitesse proposé correspond à la vitesse de la première étape :

$$v = k_1[\text{I}_2][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = v_1$$

Cette première étape impose donc sa vitesse au processus global. Elle constitue l'étape déterminante du mécanisme. Cet acte élémentaire correspond à la formation de l'intermédiaire réactionnel $\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-$. Une fois celui-ci formé, sa grande réactivité fait que le deuxième acte est beaucoup plus rapide.

2. L'intermédiaire réactionnel est une espèce suffisamment réactive pour que l'on puisse lui appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire :

$$\frac{d[\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-]}{dt} = k_1 \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot [\text{I}_2] - k_2 \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-] = 0$$

d'où

$$k_1 \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot [\text{I}_2] = k_2 \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-] \quad (1)$$

La vitesse de la réaction (E) s'exprime comme :

$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{dt} = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{d[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{I}^-]}{dt}$$

$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot (-k_1 \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot [\text{I}_2] - k_2 \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-])$$

en utilisant la relation (1)

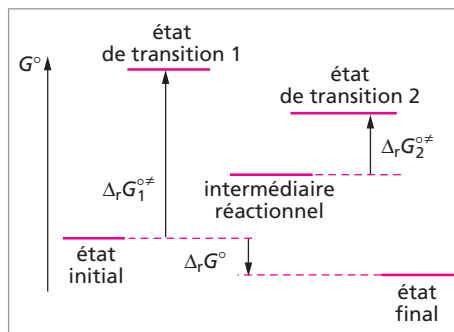
$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot (-2 \cdot k_1 \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot [\text{I}_2])$$

$$v = k_1 \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot [\text{I}_2]$$

On obtient le même résultat en exprimant la vitesse par rapport à I_2 , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ et I^- .

3. Représentation des variations de l'enthalpie libre standard de la réaction.

Les deux étapes du processus correspondent au franchissement d'une barrière énergétique. Il apparaît sur ce schéma un minimum énergétique dû à l'apparition de l'intermédiaire réactionnel $\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^-$ relativement stable. La formation de cet intermédiaire est plus énergétique que sa disparition, la première barrière à franchir est beaucoup plus



élevée. Une fois formé au cours de la première étape, la grande réactivité de l'intermédiaire réactionnel entraîne sa disparition assez rapide au cours d'une deuxième étape. Ce diagramme d'enthalpie libre illustre le fait que la première étape impose sa vitesse à l'ensemble du processus.

4. Les barrières énergétiques qui apparaissent dans le diagramme précédent sont appelées « enthalpies libres d'activation » et sont notées $\Delta_r G^\circ$. Elles correspondent au minimum d'énergie que doit acquérir le système pour que le processus ait lieu.

Sur ce diagramme, on observe $\Delta_r G_2^\circ < \Delta_r G_1^\circ$. La deuxième étape est ainsi plus rapide que la première.

7 1. C'est un mécanisme radicalaire en chaîne ramifiée. La formation d'un radical H^\bullet initie la réaction qui se propage avec la formation de nouveaux radicaux, jusqu'à leur disparition au cours d'une dernière étape. On distingue trois phases dans ce mécanisme. La phase d'initiation : acte élémentaire (1). Il y a création d'un radical H^\bullet , ou centre actif, par rupture homolytique de la liaison $H-H$. Cette rupture peut être obtenue par thermolyse.

La phase de propagation : actes élémentaires (2), (3) et (4). Il apparaît deux nouveaux radicaux HO^\bullet et $\bullet O^\bullet$. Il se forme également une molécule d'eau. Mais dans ce type de mécanisme, l'accroissement des centres actifs entraîne en emballement de la réaction qui devient explosive.

La phase de terminaison : actes élémentaires (5) et (6). Il y a disparition des radicaux ce qui bloque le processus réactionnel.

2. Les centres actifs, ou intermédiaires réactionnels IR, qui apparaissent au cours du mécanisme sont des espèces très réactives. Elles vont apparaître dans le milieu réactionnel et disparaître aussi vite. Elles ne s'accumulent pas dans le milieu. Au bout d'une période d'induction, leur quantité reste très faible et quasi stationnaire dans ce milieu. On peut leur appliquer le principe de l'état quasi stationnaire (AEQS), dit de Bodenstein :

$$\frac{d[IR]}{dt} = 0$$

On peut appliquer ce principe aux trois radicaux apparaissant aux cours du mécanisme :

$$\frac{d[H^\bullet]}{dt} = 2 \cdot k_1 \cdot [H_2] - k_2 \cdot [H^\bullet] \cdot [O_2] + k_3 \cdot [\bullet O^\bullet] \cdot [H_2] + k_4 \cdot [HO^\bullet] \cdot [H_2] - k_5 \cdot [H^\bullet] \cdot [M]$$

$$\frac{d[HO^\bullet]}{dt} = k_2 \cdot [H^\bullet] \cdot [O_2] + k_3 \cdot [\bullet O^\bullet] \cdot [H_2] - k_4 \cdot [HO^\bullet] \cdot [H_2] - k_6 \cdot [HO^\bullet] \cdot [M]$$

$$\frac{d[\bullet O^\bullet]}{dt} = k_2 \cdot [H^\bullet] \cdot [O_2] - k_3 \cdot [\bullet O^\bullet] \cdot [H_2]$$

8 Le mécanisme en chaîne proposé se déroule en séquence fermé.

La réaction (1) correspond à la phase d'initiation pendant laquelle apparaît le premier centre actif, le radical Cl^\bullet .

Les réactions (2) et (3) correspondent à la phase de propagation où apparaît un deuxième centre actif H^\bullet . Leur superposition conduit à l'équation-bilan de la réaction.

La réaction (4) constitue la terminaison du processus avec la disparition des centres actifs Cl^\bullet .

1. L'initiation photochimique du processus correspond à l'absorption d'une radiation lumineuse de longueur d'onde appropriée par une molécule de dichlore. Pour que cette absorption soit suivie d'une rupture de la liaison $\text{Cl}-\text{Cl}$ dans la molécule, elle doit être suffisamment énergétique. Cela se traduit par la relation :

$$E_{\text{abs}} \geq E_{\text{liaison Cl}-\text{Cl}} \quad h \cdot \frac{c}{\lambda} \geq \frac{E_{\text{Cl}-\text{Cl}}}{N} \quad \lambda \leq \frac{h \cdot c \cdot N}{E_{\text{Cl}-\text{Cl}}}$$

L'application numérique donne le résultat :

$$\lambda \leq \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{242 \cdot 10^3}$$
$$\lambda \leq 495 \text{ nm}$$

La phase d'initiation correspond à la formation de centres actifs permettant la propagation du processus en chaîne. Cette initiation est photochimique. Il faut donc déterminer l'énergie minimale que doit apporter la radiation lumineuse pour créer ces centres actifs. On envisage alors la rupture de la liaison chlore-chlore plutôt que la rupture de la liaison hydrogène-hydrogène, car on considère la rupture de la liaison la moins énergétique.

D'après les données de l'énoncé : $E_{\text{Cl}-\text{Cl}} = 242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $E_{\text{H}-\text{H}} = 431 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$E_{\text{H}-\text{H}} > E_{\text{Cl}-\text{Cl}}$$

Il est donc plus « facile » de créer des radicaux Cl^\bullet . De plus, si une radiation lumineuse permettant de former des radicaux H^\bullet permet également de former des radicaux Cl^\bullet , la réciproque n'est pas vraie.

2. Le rôle du partenaire de choc (P) dans la phase de terminaison est d'absorber l'énergie libérée lors de la formation de la liaison $\text{Cl}-\text{Cl}$. En absorbant cet excédent d'énergie, le partenaire de choc empêche la dissociation de la molécule formée.

3. L'instabilité des radicaux Cl^\bullet et H^\bullet permet de leur appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire :

$$\frac{d[\text{Cl}^\bullet]}{dt} = 2 \cdot k_1 \cdot [\text{Cl}_2] - k_2 \cdot [\text{Cl}^\bullet] \cdot [\text{H}_2] + k_3 \cdot [\text{H}^\bullet] \cdot [\text{Cl}_2] - 2 \cdot k_4 \cdot [\text{Cl}^\bullet]^2 = 0 \quad (\text{E1})$$

$$\frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = k_2 \cdot [\text{Cl}^\bullet] \cdot [\text{H}_2] - k_3 \cdot [\text{H}^\bullet] \cdot [\text{Cl}_2] = 0 \quad (\text{E2})$$

En combinant ces deux relations, on obtient :

$$(E1) + (E2) : \quad 2.k_1.[Cl_2] - 2.k_4.[Cl^\bullet]^2 = 0$$

$$[Cl^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4} \cdot [Cl_2]} \quad (E3)$$

La vitesse de formation du chlorure d'hydrogène s'exprime d'après le mécanisme :

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k_2.[Cl^\bullet].[H_2] + k_3.[H^\bullet].[Cl_2]$$

D'après la relation (E2) et (E3) :

$$\frac{d[HCl]}{dt} = 2.k_2.[Cl^\bullet].[H_2] = 2.k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4} \cdot [Cl_2]} \cdot [H_2]$$

Au final :

$$v_{\text{formation HCl}} = \frac{d[HCl]}{dt} = 2.k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot [Cl_2]^{1/2} \cdot [H_2]$$

Équilibres acides-bases

Les équilibres acides-bases sont des équilibres d'échange de proton(s). Ils seront étudiés dans le cadre de la théorie de Brönsted-Lowry qui fut développée indépendamment de tout solvant particulier. Cependant il faut remarquer que les équilibres rencontrés au concours se déroulent quasi exclusivement en solution aqueuse. Il est juste demander quelques fois de transposer les concepts à d'autres solvants.

1. Historique des principales théories.....	218
1.1. Théorie d'Arrhénius	218
1.2. Théorie de Brönsted-Lowry (1923)	218
1.3. Théorie de Lewis (1923).....	218
2. Généralités et définitions (théorie de Brönsted-Lowry)	219
3. Force des acides et des bases.....	220
4. La notion de pH.....	223
5. Calcul de pH.....	226
6. Les titrages acido-basiques.....	237
6.1. Quelques rappels sur les dosages	237
6.2. Dosage colorimétrique - indicateurs colorés acido-basiques.....	237
6.3. Dosage pH-métrique	240
6.4. Dosage conductimétrique	244
7. Solution tampon	247
8. Acidité et structure	249

1. HISTORIQUE DES PRINCIPALES THÉORIES

1.1. Théorie d'Arrhénius

Première théorie moderne proposée en 1884, elle repose sur la dissociation ionique en solution aqueuse.

- Un acide est un corps qui se dissocie dans l'eau en donnant des ions H_{aq}^{+}
- Une base est un corps qui se dissocie dans l'eau en donnant des ions $\text{OH}_{\text{aq}}^{-}$

Cette théorie s'applique uniquement en milieu aqueux, l'eau jouant le rôle à la fois d'acide et de base selon :



1.2. Théorie de Brönsted-Lowry (1923)

Théorie plus générale, elle peut s'appliquer à tout solvant (protique ou aprotique), et elle introduit la notion de couple acide/base en reliant ces deux entités via un transfert protonique.

Les définitions de Brönsted sont :

- un **acide** est un corps susceptible de céder un proton ;
- une **base** est un corps susceptible de capter un proton ;
- un **couple acido-basique** est formé par un acide et sa base conjuguée, l'espèce obtenue après perte du proton. On schématise l'échange protonique entre ces deux espèces liées par :



C'est cette théorie qui sert de cadre à l'étude des équilibres acides-bases en solution.

1.3. Théorie de Lewis (1923)

C'est une théorie électronique beaucoup plus générale qui repose sur la formation possible d'une liaison de covalence dative.

- un acide est un corps présentant une lacune électronique lui permettant de jouer le rôle d'accepteur dans une liaison de covalence dative.
- une base est un corps présentant un doublet électronique lui permettant de jouer le rôle de donneur dans une liaison de covalence dative.

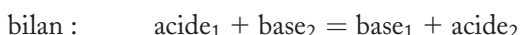
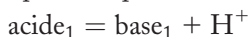
Cette théorie peut être généralisée en chimie organique pour expliquer les interactions électroniques entre les entités nucléophiles et électrophiles.

2. GÉNÉRALITÉS ET DÉFINITIONS (THÉORIE DE BRÖNSTED-LOWRY)

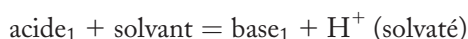
Le **couple acide-base** est noté conventionnellement Acide/Base.

Exemples : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$; $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

Une **réaction acido-basique** correspond à un échange protonique entre un acide donneur de proton d'un couple **1** et une base accepteur de proton d'un couple **2**.

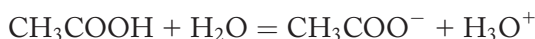


Le proton H^+ n'apparaît pas dans ce bilan. En effet, un acide ne peut céder son proton que s'il est en présence d'une base susceptible de le capter. Le rôle de la base peut être joué par le solvant, dans ce cas :



Exemple : dans l'eau, on a $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_{\text{aq}}^+$

Nous avons fait le choix de sous-entendre l'eau en tant que solvant dans les équilibres acides-bases en solution aqueuse, mais sans l'écrire dans l'équilibre. Le proton hydraté s'écrit alors H_{aq}^+ , et se nomme ion hydrogène ou « hydron ». Si l'on prend l'option d'écrire l'eau mise en jeu dans l'équilibre, il vient :



Les deux couples mis en jeu sont $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{H}_{\text{aq}}^+/\text{H}_2\text{O}$ dans le premier cas, et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ dans le deuxième. Si l'on adopte la notation H_3O^+ , le nom d'ion « hydronium » est à proscrire cependant d'après les recommandations de l'I.U.P.A.C.

• Les couples acide/base de l'eau

L'eau intervient dans deux couples, en tant que base dans le couple $\text{H}_{\text{aq}}^+/\text{H}_2\text{O}$ et en tant qu'acide dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}_{\text{aq}}^-$.

Une espèce pouvant se comporter à la fois comme un acide ou une base est appelée ampholyte.

• Autoprotolyse de l'eau

L'eau, espèce amphotère, est le siège d'une réaction d'auto-ionisation :



Cet équilibre chimique est caractérisé par sa constante d'équilibre appelée produit ionique de l'eau, K_e :

$$K_e = [\text{H}_{\text{aq}}^+] \times [\text{OH}_{\text{aq}}^-]$$

À 25 °C, $K_e = 10^{-14}$, soit $pK_e = 14$. K_e dépend de la température suivant la loi de Van't Hoff

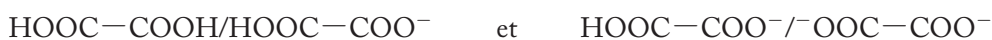
$$\frac{d \ln K_e}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

• Polyacides et polybases

Il existe des espèces possédant plusieurs protons susceptibles d'être cédés à une base. De telles espèces sont appelées **polyacides**. Une **polybase** est une espèce susceptible de capter plusieurs protons.

Exemples : l'acide oxalique $\text{HOOC}-\text{COOH}$ est un diacide, il peut céder successivement deux protons selon : $\text{HOOC}-\text{COOH} = \text{HOOC}-\text{COO}^- + \text{H}^+$
 $\text{HOOC}-\text{COO}^- = ^-\text{OOC}-\text{COO}^- + \text{H}^+$

correspondant aux couples :



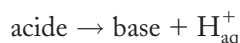
l'acide phosphorique est un triacide : $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$; $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$; $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$.
 L'ion phosphate PO_4^{3-} peut capter jusqu'à trois protons pour aboutir à l'acide phosphorique, c'est donc une tribase.

3. FORCE DES ACIDES ET DES BASES

Dans un premier temps, on envisage les réactions acido-basiques en solution aqueuse.

• Les acides forts

Un **acide fort** est un acide dont la réaction avec l'eau est totale :



Un acide fort est totalement dissocié en solution aqueuse. Inversement, sa base conjuguée n'a aucune aptitude à capter un proton, on dit qu'elle est « indifférente ».

De la même manière, une **base forte** dans l'eau est entièrement dissociée et son acide conjugué est indifférent.

Exemple : $\text{HCl} \xrightarrow{\text{eau}} \text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{Cl}_{\text{aq}}^-$
 acide fort base indifférente

Si l'on écrit l'eau dans l'équation : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+ + \text{Cl}_{\text{aq}}^-$

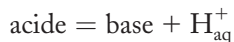
• Effet de nivellement de l'eau

Les acides forts sont donc entièrement dissociés en solution aqueuse. Ils réagissent avec l'eau qui les remplace par des ions H_{aq}^+ , donc leur force se ramène à celle des ions H_{aq}^+ . C'est l'effet de nivellement de l'eau. **L'ion H_{aq}^+ est l'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau.**

De la même façon, l'ion OH_{aq}^- est la base la plus forte pouvant exister dans l'eau, car l'eau transforme toutes les bases fortes en ions OH_{aq}^- selon une réaction totale. Cet effet de nivellement de l'eau est dû à son caractère acido-basique.

• Les acides faibles. Constante d'acidité

Un **acide faible** est un acide dont la réaction avec l'eau n'est pas totale. Il se produit l'équilibre :



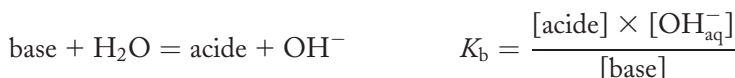
caractérisé par sa constante d'équilibre K_a , appelée constante d'acidité du couple acido-basique.

$$K_a = \frac{[\text{base}] \times [\text{H}_{\text{aq}}^+]}{[\text{acide}]}$$

On définit le $\text{p}K_a$:

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

De la même manière, la constante de basicité K_b correspondant à l'équilibre :



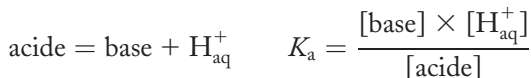
Relation entre K_b et K_a :

$$K_a \times K_b = K_e$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_e = 14 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

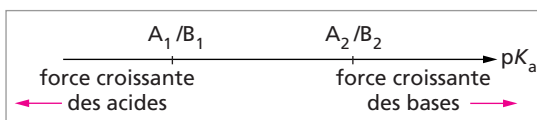
• Classement des couples acide/base

On peut comparer la force de deux acides faibles à partir des valeurs de leur $\text{p}K_a$. En effet, la constante K_a caractérise l'aptitude d'un acide à céder son proton dans l'eau.



Plus K_a est grand, plus $\text{p}K_a$ est petit et plus l'équilibre est déplacé dans le sens de la dissociation. Pour deux couples acido-basiques A_1/B_1

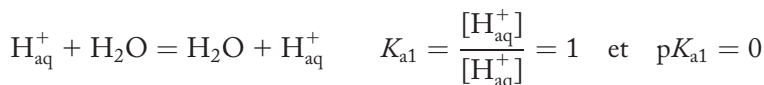
et A_2/B_2 , si $K_{a1} \gg K_{a2}$ (ou $\text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2}$), alors l'acide A_1 sera plus fort que l'acide A_2 . En revanche, la base B_1 sera plus faible que la base B_2 ($\text{p}K_{b1} > \text{p}K_{b2}$).



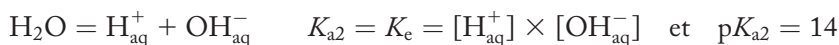
• $\text{p}K_a$ des couples de l'eau

On peut définir les $\text{p}K_a$ des deux couples de l'eau $\text{H}_{\text{aq}}^+/\text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$) et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}_{\text{aq}}^-$.

Le premier couple correspond à l'équilibre :



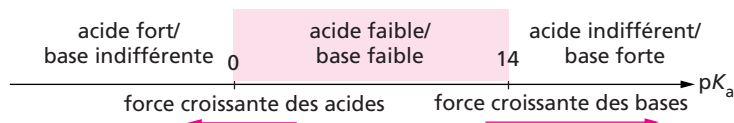
Le second couple correspond à l'équilibre :



Comme H_{aq}^+ est l'acide le plus fort dans l'eau, et que OH^- est la base la plus forte, les deux couples de l'eau limitent l'échelle des $\text{p}K_{\text{a}}$. Pour les couples acido-basiques dans l'eau, hormis les acides forts et les bases fortes pour lesquels $\text{p}K_{\text{a}}$ n'est pas défini, on a toujours $0 \leq \text{p}K_{\text{a}} \leq 14$ à 25 °C.

• Échelle des $\text{p}K_{\text{a}}$

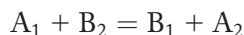
On représente habituellement les couples acide/base dans un tableau par force décroissante ; on les place sur une échelle de $\text{p}K_{\text{a}}$.



En fin de chapitre, p. 251, les principaux couples acide/base rencontrés usuellement sont répertoriés dans un tableau.

• Prédiction des réactions acido-basiques à l'aide des $\text{p}K_{\text{a}}$

Soit la réaction :

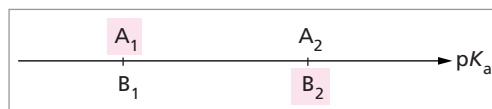


de constante d'équilibre K :

$$K = \frac{[\text{A}_2] \times [\text{B}_1]}{[\text{A}_1] \times [\text{B}_2]} = \frac{K_{\text{a}1}}{K_{\text{a}2}} = 10^{\text{p}K_{\text{a}2} - \text{p}K_{\text{a}1}}$$

La réaction est quantitative si $K \gg 1$, donc si $K_{\text{a}1} \gg K_{\text{a}2}$ ou encore $\text{p}K_{\text{a}1} < \text{p}K_{\text{a}2}$.

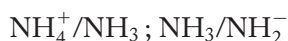
Si on place les deux couples sur un axe gradué en $\text{p}K_{\text{a}}$, la réaction sera quantitative entre l'acide le plus fort et la base la plus forte. Par contre, la réaction inverse ne se produit quasiment pas, et le mélange $\text{B}_1 + \text{A}_2$ est stable.



• Cas de solvants autres que l'eau

Dans l'eau, on ne peut pas différencier les acides forts entre eux puisque leur force se ramène à celle de l'ion H_{aq}^+ . Comme les notions introduites dans la théorie de Brønsted peuvent se transposer à tout autre solvant, on va les utiliser dans d'autres solvants « amphiprotiques ». Un solvant amphiprotique est porteur d'un proton disponible et possède le caractère amphotère.

Exemples : l'ammoniac liquide, couples :



l'acide éthanoïque anhydre, couples :



Pour différencier deux acides forts dans l'eau, il faut utiliser un solvant moins basique que l'eau (comme l'acide éthanoïque anhydre), et pour différencier deux bases fortes, il faut utiliser un solvant moins acide que l'eau (comme NH_3 liquide). L'ordre des acides et des bases obtenu est le même quel que soit le solvant. C'est pourquoi dans les tables d'acidité, on classe les acides forts ($\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$) sans pour autant quantifier ce classement par des valeurs de pK_a .

4. LA NOTION DE pH

Définition (Sørensen, 1909) : Le pH, ou potentiel hydrogène, est défini par :

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+_{\text{aq}}}$$

En solution diluée idéale, on confond activité et concentration : $\text{pH} = -\log[\text{H}^+_{\text{aq}}]$

On considère usuellement dans la littérature que la relation précédente est valable pour des concentrations inférieures à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On peut trouver dans certains ouvrages que la formule est valable jusqu'à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Au-delà, il faut considérer le coefficient d'activité γ et la relation liant activité et concentration :

$$a_{\text{H}^+_{\text{aq}}} = \frac{\gamma \times C_{\text{H}^+_{\text{aq}}}}{C^\circ} \quad \text{avec } \gamma < 1 \text{ pour une solution réelle.}$$

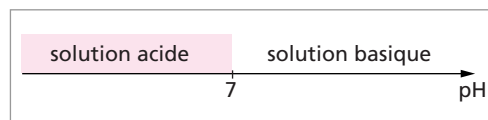
• Échelle de pH dans l'eau

Dans l'eau pure, du fait de l'autoprotolyse, on a $[\text{H}^+_{\text{aq}}] = [\text{OH}^-_{\text{aq}}] = 10^{-7}$ d'où une valeur de $\text{pH} = 7,0$ (à 25°C). Cette valeur définit une solution neutre.

Une **solution acide** est une solution pour laquelle $[\text{H}^+_{\text{aq}}] > [\text{OH}^-_{\text{aq}}] \Rightarrow \text{pH} < 7$.

Pour une **solution basique**

$[\text{H}^+_{\text{aq}}] < [\text{OH}^-_{\text{aq}}] \Rightarrow \text{pH} > 7$.



Remarque : à 37°C , le pH d'une solution neutre est égal à 6,8.

• Domaine de prédominance pour un couple acide/base

Soit le couple acide/base caractérisé par l'équilibre : $\text{acide} = \text{base} + \text{H}^+_{\text{aq}} \quad K_a = \frac{[\text{base}] \times [\text{H}^+_{\text{aq}}]}{[\text{acide}]}$

L'expression logarithmique de la constante d'équilibre conduit à la **relation de Henderson** :

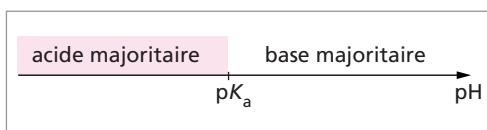
$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

Suivant la valeur du pH de la solution contenant le couple précédent, l'une ou l'autre des deux espèces sera majoritaire :

– Si $[\text{acide}] > [\text{base}]$, l'acide est majoritaire, on obtient : $\log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} < 0 \Rightarrow \text{pH} < pK_a$;

– Si $[\text{acide}] < [\text{base}]$, la base est majoritaire, on obtient : $\log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} > 0 \Rightarrow \text{pH} > pK_a$.

Le diagramme de prédominance des espèces est :



On utilise souvent le diagramme de prédominance à 10 % dans les problèmes acido-basiques. Une espèce est **ultramajoritaire** par rapport à une autre si sa concentration est 10 fois supérieure.

L'acide est ultramajoritaire si $\frac{[\text{acide}]}{[\text{base}]} > 10 \Rightarrow \text{pH} < \text{pK}_a - 1$;

La base est ultramajoritaire si $\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} > 10 \Rightarrow \text{pH} > \text{pK}_a + 1$. On obtient le diagramme :

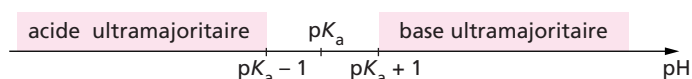


Diagramme des ions de l'eau

Dans le diagramme à 10 %, les ions H_{aq}⁺ sont ultramajoritaires si $\frac{[\text{H}_{\text{aq}}^+]}{[\text{OH}_{\text{aq}}^-]} > 10$.

Comme $[\text{H}_{\text{aq}}^+] \times [\text{OH}_{\text{aq}}^-] = K_e$ on obtient : $[\text{OH}_{\text{aq}}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_{\text{aq}}^+]}$

soit $[\text{H}_{\text{aq}}^+]^2 > 10 \cdot K_e \iff [\text{H}_{\text{aq}}^+]^2 > 10^{-13} \implies \text{pH} \leq 6,5$.

De même les ions OH⁻ seront ultramajoritaires pour $\text{pH} \geq 7,5$.



Remarque : les diagrammes de prédominance permettent de prévoir rapidement la composition de solutions données et de déterminer les espèces réellement présentes donc susceptibles de réagir.

• Diagramme de distribution

On représente en fonction du pH le pourcentage de la forme acide et de la forme basique d'un couple donné. Soit le couple A/B de pK_a donné tel que :

$$\begin{cases} K_a = \frac{[\text{B}] \times [\text{H}_{\text{aq}}^+]}{[\text{A}]} \\ [\text{A}] + [\text{B}] = C_0 \end{cases}$$

En posant

$$[\text{B}] = \frac{K_a \times [\text{A}]}{[\text{H}_{\text{aq}}^+]}$$

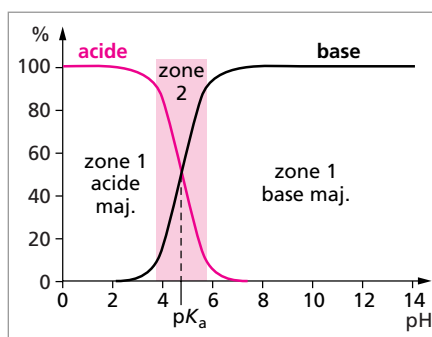
Il vient
$$[A] + \frac{K_a \times [A]}{[H_{aq}^+]} = C_0 \Rightarrow [A] = \frac{C_0 \times [H_{aq}^+]}{K_a + [H_{aq}^+]}$$

et finalement
$$\begin{cases} \% \text{ acide} = \frac{[A]}{C_0} = \frac{[H_{aq}^+]}{K_a + [H_{aq}^+]} \\ \% \text{ base} = \frac{[B]}{C_0} = \frac{K_a}{K_a + [H_{aq}^+]} \end{cases}$$

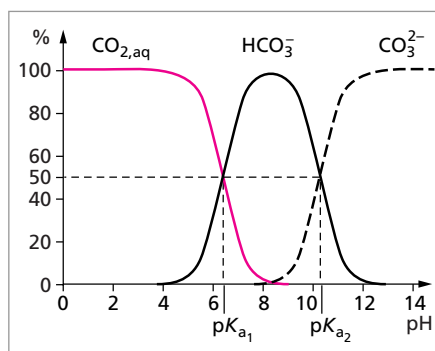
On distingue trois zones :

- zone 1, si $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$, ou $[H_{aq}^+] \gg K_a$: % acide ≈ 100 % et % base ≈ 0 %
- zone 2, si $\text{p}K_a - 1 < \text{pH} < \text{p}K_a + 1$: les deux formes acide et base coexistent en pourcentages non négligeables.
- zone 3, si $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$, ou $[H_{aq}^+] \ll K_a$: % acide ≈ 0 % et % base ≈ 100 %

Le diagramme de distribution est représenté ci-contre pour un $\text{p}K_a$ du couple égal à 4,8. Pour une autre valeur de $\text{p}K_a$, le diagramme est translaté, mais l'allure générale est inchangée.



On utilise également ce type de représentation pour les polyacides. On a représenté en exemple le diagramme de distribution d'un diacide, l'acide carbonique $\text{CO}_{2,\text{aq}}$ ci-contre :



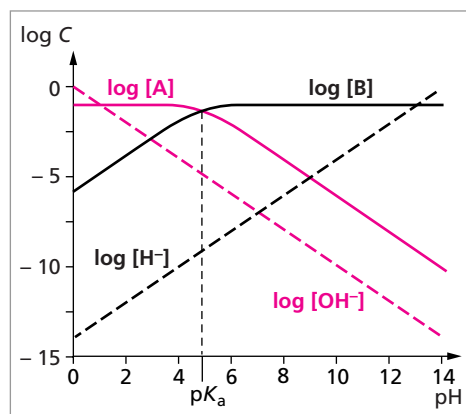
• Diagramme logarithmique

On représente en fonction du pH le logarithme des concentrations des différentes espèces présentes en solution. Dans le cas d'un couple acide-base faible en solution aqueuse, les différentes espèces présentes sont : A (forme acide), B (forme basique), H_{aq}^+ et OH^- . Si l'on reprend les relations établies précédemment :

$$\begin{cases} K_a = \frac{[B] \times [H_{aq}^+]}{[A]} \\ [A] + [B] = C_0 \end{cases}$$

$$\text{il vient} \quad \begin{cases} \log [A] = \log \left(\frac{C_0 \times [H_{aq}^+]}{K_a + [H_{aq}^+]} \right) \\ \log [B] = \log \left(\frac{C_0 \times K_a}{K_a + [H_{aq}^+]} \right) \end{cases} \quad \text{ainsi que} \quad \begin{cases} \log [H_{aq}^+] = -\text{pH} \\ \log [OH^-] = -14 + \text{pH} \end{cases}$$

Le diagramme logarithmique ci-dessous est représenté pour un couple acide-base tel que $K_a = 10^{-4,8}$ et $C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.



5. CALCUL DE PH

Pour calculer le pH d'une solution aqueuse, il faut déterminer les concentrations des diverses espèces présentes et au final la concentration des ions H_{aq}^+ . Dans de nombreux problèmes posés au concours, il est demandé de démontrer les formules de calculs de pH avant de les utiliser. Ces formules de calcul, quel que soit le cas rencontré, sont très souvent établies à partir d'approximations simplificatrices. Elles ne sont par conséquent valables que si l'on vérifie a posteriori ces approximations.

Donc quand on utilise une formule de calcul de pH, que l'on ait dû ou non la démontrer, il faut connaître son domaine de validité et les approximations utilisées. **Il faut toujours vérifier si ces approximations sont valables.** Une fois cette vérification faite, on valide ou non la valeur numérique du pH obtenue.

Si une approximation n'est pas vérifiée, il faut reprendre le calcul à partir *des relations de départ*. Il existe plusieurs méthodes pour établir les formules de calcul de pH. C'est un problème mathématique à x inconnues ($x = 4$ pour un monoacide).

- On peut récapituler les x relations indépendantes entre ces inconnues. C'est la méthode de calcul à partir des équations de conservation. Cette méthode est un peu lourde mais rigoureuse. Elle profite cependant des apports de l'informatique, avec notamment l'utilisation de tableurs pour des équations relativement complexes.

- On peut utiliser une méthode beaucoup plus intuitive : la méthode de la réaction prépondérante. Cette méthode plus rapide demande un certain sens chimique, puisqu'elle peut reposer sur de nombreuses simplifications initiales, qui seront bien sûr à vérifier à la fin du calcul.

C'est la méthode privilégiée dans les résolutions de problèmes de concours du CAPES du fait de sa plus grande rapidité. Elle sera par conséquent la plus largement utilisée dans la suite de ce cours.

• Méthode générale de calcul à partir des équations de conservation

Principe : à partir du système constitué par les différentes espèces chimiques mises en solution, x espèces donc x inconnues (leurs concentrations), il faut établir x relations indépendantes entre ces inconnues. Ces relations peuvent s'obtenir à partir :

- des constantes d'équilibres thermodynamiques ;
- de la conservation de la matière ;
- de l'électroneutralité.

Le système de x équations à x inconnues conduit à une équation de degré $x - 1$ en $[H_{aq}^+]$. La résolution ne pose aucun problème à un ordinateur. Il est possible aussi de poser quelques approximations en accord avec la chimie du problème :

- si le milieu est acide, on peut négliger l'auto-ionisation de l'eau : $[OH_{aq}^-] \ll [H_{aq}^+]$
- si l'acide est faible donc peu dissocié : $[base] \ll [acide]$ et $[acide] \approx C_0$.

Tout approximation doit être vérifiée en fin de résolution. Le résultat obtenu doit être conforme aux hypothèses émises. Sinon il faut reprendre la résolution au départ avec d'autres hypothèses.

Conclusion : Cette méthode générale s'applique à tous les cas, mais elle peut devenir complexe lorsque le système comporte trop d'inconnues.

• Méthode de la « réaction prépondérante » (R.P.)

C'est une méthode de calcul simplifiée dans laquelle on recherche une (ou plusieurs) réaction(s) prépondérante(s). On considère qu'une réaction est prépondérante quand ses produits sont majoritaires devant ceux d'autres réactions possibles. Cette réaction est donc souvent celle qui a la constante d'équilibre la plus grande.

Le but est de simplifier le problème dès le départ en déterminant les espèces effectivement responsables de la valeur du pH en solution.

Méthode :

- recenser les espèces présentes en les classant suivant leur force (échelle d'acidité en pK_a) ;
- à partir des réactions possibles entre ces espèces, déduire l'état du système stable (les concentrations des espèces à l'équilibre chimique) ;
- trouver la (ou les) réaction(s) équilibrée(s) prépondérante(s) qui va (vont) fixer la valeur du pH ;

- vérifier les approximations en considérant les réactions non prises en comptes (secondaires).

On distingue alors plusieurs cas possibles, plus ou moins complexes, et le calcul du pH se ramène à :

- l'étude d'une seule réaction (R.P. unique) ;
- l'étude de plusieurs réactions successives (R.P. successives) ;
- l'étude de plusieurs réactions simultanées (R.P. simultanées).

Détermination de la réaction prépondérante : la R.P. est la réaction la plus quantitative, c'est-à-dire celle qui fixe majoritairement les concentrations dans le milieu. Si l'une des réactions a une constante d'équilibre K nettement supérieure aux autres, elle peut être considérée comme la R.P.

Cependant, il faut aussi tenir compte des concentrations des réactifs introduits qui influent sur l'avancement de la réaction : une réaction avec une faible valeur de K mais des concentrations en réactif importantes peut devenir prépondérante sur une réaction avec un K plus élevé mais avec de très faibles concentrations en réactifs.

La valeur de K est une bonne indication, souvent suffisante, mais comme toujours attention à la vérification systématique des approximations.

• Exemple de calcul de pH : cas d'un acide fort

On prend l'exemple d'un acide fort noté AH entièrement dissocié en solution aqueuse selon :



La concentration d'acide fort introduit est égale à C_0 . Les ions hydrogène en solution proviennent de la dissociation totale de l'acide fort et de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau.

Méthode de la R.P. : on distingue trois domaines de concentrations.

- Pour des concentrations C_0 suffisamment grandes, on peut considérer que les ions hydrogène proviennent majoritairement de la dissociation totale de l'acide fort selon :

	AH \rightarrow A ⁻ + H _{aq} ⁺		
état initial	C_0	—	—
état final	—	C_0	C_0

Et l'on néglige les ions hydrogène provenant de l'autoprotolyse de l'eau :

	H ₂ O = H _{aq} ⁺ + OH ⁻		
état d'équilibre	(solvant)	$C_0 + \varepsilon$	ε

Il faudra alors vérifier que $\varepsilon \ll C_0$, c'est-à-dire $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_{\text{aq}}^+]$. Un rapport de 1 pour 10 est conventionnellement suffisant dans l'étude des équilibres chimiques pour pouvoir négliger une espèce par rapport à une autre :

$$[\text{OH}^-] \leq \frac{[\text{H}_{\text{aq}}^+]}{10} \quad \text{comme } [\text{OH}^-] \times [\text{H}_{\text{aq}}^+] = K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}, \text{ il vient } \frac{K_e}{[\text{H}_{\text{aq}}^+]} \leq \frac{[\text{H}_{\text{aq}}^+]}{10}$$

$$[\text{H}_{\text{aq}}^+]^2 \geq 10 \times K_e \text{ soit } [\text{H}_{\text{aq}}^+] \approx C_0 \geq 10^{-6,5}$$

Dans ce domaine, en négligeant l'autoprotolyse de l'eau, la concentration des ions hydrogène est égale à C_0 et d'après la définition du pH : $\text{pH} = -\log[\text{H}_{\text{aq}}^+] = -\log C_0$

Formule de calcul du pH d'acide fort à la concentration C_0 : $\text{pH} = -\log C_0$

Limite de validité de la formule : $\text{pH} \leq 6,5$ ou $C_0 \geq 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$

– Pour des concentrations C_0 très faibles, on considère que les ions hydrogène proviennent majoritairement de l'autoprotolyse de l'eau :

	H_2O	$=$	H_{aq}^+	$+$	OH^-
état d'équilibre	(solvant)		$C_0 + x \approx x$		x

Il faudra alors vérifier que $x \gg C_0$. Si les ions hydrogène proviennent de l'autoprotolyse de l'eau, alors leur concentration est égale à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, et le pH de la solution est limité à 7,0 (solution neutre).

La limite de validité de cette valeur est $C_0 \leq 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$

– Pour des concentrations en acide fort intermédiaires, $10^{-8} \leq C_0 \leq 10^{-6,5}$, il faut tenir compte des deux réactions :

	H_2O	$=$	H_{aq}^+	$+$	OH^-
état d'équilibre	(solvant)		$C_0 + x$		x

On utilise le produit ionique de l'eau : $K_e = (C_0 + x) \times x$

On obtient l'équation du second degré : $x^2 + C_0 \times x - K_e = 0$

On effectue le changement de variable : $[\text{H}_{\text{aq}}^+] = C_0 + x \Leftrightarrow x = [\text{H}_{\text{aq}}^+] - C_0$ d'où :

$$[\text{H}_{\text{aq}}^+]^2 - C_0 \times [\text{H}_{\text{aq}}^+] - K_e = 0$$

de solution chimiquement acceptable :

$$[\text{H}_{\text{aq}}^+] = \frac{C_0}{2} \times \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4 \times K_e}{C_0^2}} \right)$$

Méthode de calcul à partir des équations de conservation : on doit résoudre un système à trois inconnues $[\text{H}_{\text{aq}}^+]$, $[\text{OH}^-]$ et $[\text{A}^-]$. On considère les trois relations suivantes :

– produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{H}_{\text{aq}}^+] \times [\text{OH}^-]$ (1)

– conservation de la matière : $C_0 = [\text{A}^-]$ (2)

– électroneutralité : $[\text{H}_{\text{aq}}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$ (3)

En combinant ces trois équations on obtient :

$$(1) \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_{\text{aq}}^+]}$$

$$(3) \Rightarrow [\text{H}_{\text{aq}}^+] = \frac{K_e}{[\text{H}_{\text{aq}}^+]} + C_0$$

On retrouve l'équation du second degré $[\text{H}_{\text{aq}}^+]^2 - C_0 \times [\text{H}_{\text{aq}}^+] - K_e = 0$ (E)

- Si la concentration C_0 est suffisamment grande, $C_0 \geq 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$, on peut négliger $[\text{OH}^-] \ll [\text{A}^-]$ et l'équation (E) se ramène à $[\text{H}_{\text{aq}}^+] = C_0$, donc $\text{pH} = -\log C_0$.

- Si la concentration C_0 est trop faible $C_0 \leq 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, on peut négliger $[\text{A}^-] \ll [\text{OH}^-]$ et il vient $[\text{OH}^-] = [\text{H}_{\text{aq}}^+]$ et l'équation (E) se ramène à $[\text{H}_{\text{aq}}^+] = \sqrt{K_e} \Rightarrow \text{pH} = 7$.

- C'est seulement pour $10^{-6,5} \geq C_0 \geq 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ qu'il faut résoudre l'équation du second degré.

Récapitulatif : que l'on utilise la méthode de la R.P. ou la méthode des équations de conservation, on retrouve trois domaines correspondant à trois formules donnant le pH de la solution.

Ces trois domaines sont récapitulés dans le **diagramme de Flood** suivant $\text{pH} = f(\text{p}C_0)$.

• pH d'un acide faible (méthode de la R.P.)

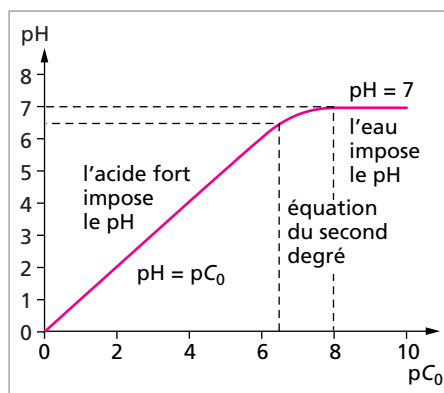
Dans une solution d'acide faible AH de concentration C_0 , les quatre espèces AH, A^- , H_{aq}^+ et OH^- sont présentes. On a les deux équilibres suivants :

- dissociation de l'acide faible dans l'eau $\text{AH} = \text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{A}^-$ (1) de constante K_a

- autoprotolyse de l'eau $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{OH}^-$ (2) de constante K_e

On distingue plusieurs domaines de concentration et de pH.

- Si l'équilibre prépondérant pour calculer le pH est l'équilibre de dissociation de l'acide faible :



	AH	=	H_{aq}^+	+	A^-
état initial	C_0		—		—
état d'équilibre	$C_0 - h$		h		h

On pourra négliger l'autoprotolyse de l'eau si l'on vérifie la même condition mathématique que pour le cas d'un acide fort : $\text{pH} \leq 6,5$

On calcule alors $[\text{H}^+_{\text{aq}}]$ et le pH en utilisant le K_a de l'acide faible :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+_{\text{aq}}] \times [\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{b^2}{C_0 - b}$$

Soit une équation du second degré à résoudre : $b^2 + K_a \times b - K_a \times C_0 = 0$ (E)

1^{er} domaine : si l'acide est faiblement dissocié, à moins de 10 %, on dit qu'il a le comportement d'un acide faible : $[\text{AH}] \approx C_0$ et $[\text{H}^+_{\text{aq}}] = [\text{A}^-] \leq \frac{1}{10} \times C_0$

La résolution se simplifie, on néglige b devant C_0 :

$$K_a = \frac{b^2}{C_0} \Rightarrow b = \sqrt{K_a \times C_0} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_a - \log C_0)$$

Validité de la formule précédente : il faut que l'acide soit dissocié à moins de 10 % :

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \leq \frac{1}{10} \Rightarrow \text{pH} \leq \text{p}K_a - 1 \quad \text{d'après la relation de Henderson}$$

2^e domaine : si l'acide est dissocié à plus de 10 %, il faut résoudre l'équation du second degré (E), et on obtient comme solution chimiquement acceptable :

$$[\text{H}^+_{\text{aq}}] = \frac{K_a}{2} \times \left(\sqrt{1 + \frac{4 \times C_0}{K_a}} - 1 \right)$$

3^e domaine (éventuellement) : si l'acide est dissocié à plus de 99 %, il se comporte alors comme un acide fort et l'on se ramène au cas du pH d'un acide fort (voir cas précédent).

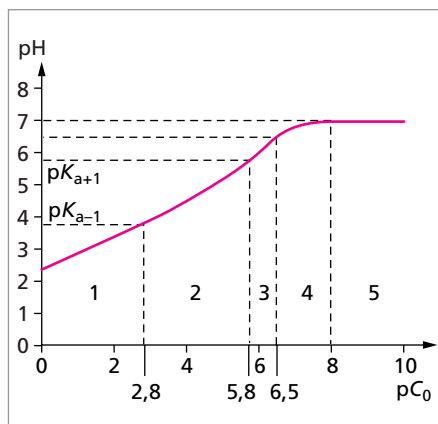
Cela correspond à un rapport des concentrations : $\frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} \leq \frac{1}{100} \Rightarrow \text{pH} \geq \text{p}K_a + 2$

Comme le pH doit être inférieur ou égal à 6,5, cela impose que le $\text{p}K_a$ du couple acide-base doit être inférieur ou égal à 4,5 pour avoir à étudier ce cas.

Les différents domaines sont repris dans le diagramme de Flood suivant pour l'acide méthanoïque ($\text{p}K_a = 3,8$).

La zone 3 n'existe donc que pour les acides ayant un $\text{p}K_a$ relativement peu élevé ($\leq 4,5$). Pour la plupart des acides faibles étudiés, on n'aura que quatre domaines suivant que l'acide est faiblement dissocié ou non et que l'on a à tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau.

Le domaine de validité de la formule de calcul du pH d'un acide faible, $\text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_a - \log C_0)$, dépend de la



valeur du pK_a . Sa limite de validité étant $pH \leq pK_a - 1$, plus le pK_a est grand et plus ce domaine est étendu. Il est le plus étendu pour des acides ayant un pK_a de l'ordre de 7. On peut tracer l'ensemble des courbes pour tous les acides dans l'eau, ce sont les abaques de Flood.

• Acide faible et concentration - Loi de dilution d'Ostwald

Un acide faible, de pK_a connu, peut donc plus ou moins se dissocier suivant sa concentration initiale C_0 . On définit le coefficient de dissociation de l'acide comme le rapport de la quantité d'acide dissociée sur la quantité initiale d'acide.

Pour un acide faible caractérisé par l'équilibre de dissociation :



le coefficient de dissociation α est donc $\alpha = \frac{[A^-]}{C_0}$

On en déduit le bilan

	AH = H _{aq} ⁺ + A ⁻		
état initial	C_0	—	—
état d'équilibre	$C_0 \times (1-\alpha)$	$C_0 \times \alpha$	$C_0 \times \alpha$

La constante d'équilibre s'écrit en fonction de α et C_0 : $K_a = \frac{C_0 \times \alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K_a}{C_0}$

Quand C_0 diminue, la fonction $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ augmente ainsi que α le coefficient de dissociation. Par exemple pour l'acide éthanóïque, CH_3COOH de $pK_a = 4,8$, on obtient des valeurs de α (exprimées en pourcentage dissocié) :

C_0 (mol.L ⁻¹)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
α (%)	1,3 %	4,0 %	11,8 %	32,7 %

Plus la concentration de l'acide faible diminue, ce qui correspond pratiquement à augmenter sa dilution, plus il aura tendance à se dissocier.

Loi de dilution d'Ostwald : plus on dilue un acide faible, et plus il se dissocie.

Si bien qu'un acide faible pourra avoir le comportement apparent d'un acide fort en étant quasiment totalement dissocié.

Remarque : la loi de dilution d'Ostwald n'est qu'une application du principe de Le Châtelier sur le déplacement des équilibres chimiques au cas d'un acide faible en solution aqueuse.

• Solution contenant une base forte à la concentration C_0

Une base forte est entièrement dissociée en solution aqueuse, elle est donc entièrement transformée en ions OH_{aq}^- . On pourra négliger les ions hydroxyde provenant de l'autoprotolyse de l'eau si le pH vérifie $pH \geq 7,5$. Dans ce cas, pour une solution de base forte de concentration C_0 , on obtient $[OH^-] = C_0$

On en déduit la concentration en H_{aq}^+ : $[H_{aq}^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{C_0}$ et $pH = 14 + \log C_0$

Le pH d'une base forte de concentration C_0 est donné par la formule :

$$pH = 14 + \log C_0$$

La formule est valable si $pH \geq 7,5$. Si cette condition n'est pas vérifiée, il faut tenir compte de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau :

	H_2O	$=$	H_{aq}^+	$+$	OH^-
état d'équilibre	(solvant)		x		$C_0 + x$

et résoudre une équation du second degré : $K_e = [H_{aq}^+] \times (C_0 + [H_{aq}^+])$

• **Solution contenant une base faible à la concentration C_0**

Soit une base faible B peu protonée, à moins de 10 %, en solution aqueuse selon l'équilibre :

	B	$+$	H_2O	$=$	BH^+	$+$	OH^-
état d'équilibre	$\approx C_0$		(solvant)		x		x

$$K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{[BH^+] \times [OH^-]}{[B]} = \frac{[OH^-]^2}{C_0} \Rightarrow [OH^-]^2 = \frac{K_e \times C_0}{K_a}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{K_e}{[H_{aq}^+]} \right)^2 = \frac{K_e \times C_0}{K_a}$$

$$\Rightarrow [H_{aq}^+] = \sqrt{\frac{K_e \times K_a}{C_0}}$$

$$\text{et } pH = -\log \sqrt{\frac{K_e \times K_a}{C_0}} = \frac{1}{2} \times (pK_e + pK_a + \log C_0)$$

Le pH d'une base faible de concentration C_0 est donné par la formule :

$$pH = \frac{1}{2} \times (14 + pK_a + \log C_0)$$

La formule est valable tant que l'on peut négliger la protonation de la base, $pH \geq pK_a + 1$, et que l'on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau : $pH \geq 7,5$.

• **Solution contenant une espèce amphotère à la concentration C_0**

Soit une espèce amphotère noté AH^- , pouvant se comporter comme une base dans le couple AH_2/AH^- et comme un acide dans le couple AH^-/A^{2-} , selon les deux équilibres :



Si on combine l'équilibre (1) précédent avec la réaction de dissociation de AH_2 :



on obtient la réaction d'échange de proton entre deux molécules d'ampholyte :



On considère que cet équilibre est la R.P. pour le problème étudié. Il faut donc que $K \gg K_{a2}$ et K_{b1} .

Comme la constante K est faible, la R.P. est peu déplacée vers la droite ; on en déduit le bilan :

	$2\text{AH}^- = \text{AH}_2 + \text{A}^{2-}$		
état d'équilibre	$\approx C_0$	ε	ε

On ne tient compte que de ce troisième équilibre, la R.P., en négligeant les propriétés de base faible et d'acide faible de l'espèce amphotère, équilibre (1) et (1'). Les concentrations des espèces conjuguées de l'ampholyte sont faibles et égales car ne provenant que de l'équilibre (3) :

$$K = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{\varepsilon^2}{C_0^2} \Rightarrow \varepsilon = C_0 \times \sqrt{\frac{K_{a2}}{K_{a1}}}$$

On exprime les deux relations d'Henderson pour les deux couples acido-basiques :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{AH}^-]}$$

En sommant les deux égalités : $2\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} + \log \frac{[\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]} \times \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{AH}^-]}$

Après simplification, il reste : $\text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$

Le pH est donc indépendant de la concentration initiale C_0 .

Formule de calcul du pH d'une solution contenant une espèce amphotère :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

Cette formule est valable si les ions H_{aq}^+ et OH^- provenant des équilibres (1) et (1') sont négligeables par rapport à ε , concentrations des produits de la R.P. Il faut également que ε soit négligeable par rapport à C_0 pour considérer la R.P. peu déplacée vers la droite. Cela ne sera pas toujours valable, suivant les valeurs de $\text{p}K_{a1}$, $\text{p}K_{a2}$ et de la concentration C_0 . On trouvera un exemple de calcul de pH d'une solution contenant une espèce amphotère dans la partie correction d'annales et notamment les problèmes portant sur les acides aminés car la forme zwitterion, ou amphion, est un exemple classique d'ampholyte en solution aqueuse.

• Solution contenant plusieurs espèces acido-basiques

Dans le cas de mélanges contenant plusieurs espèces, le calcul de pH n'est plus immédiat. Il faut commencer par déterminer si les espèces en présence sont susceptibles de réagir entre elles. Dans ce cas, il faut déterminer les réactions successives pour aboutir à un **mélange stable**, dans lequel aucune réaction acido-basique quantitative n'est plus susceptible de se produire. On peut alors calculer le pH du mélange obtenu.

Mélange contenant un acide fort et un acide faible : un tel mélange est stable puisque les réactions se produisent toujours entre une base et un acide. Le pH sera imposé par l'acide fort : $\text{pH} = -\log[\text{acide fort}]$ dans les limites de validité de la formule.

Remarque : cette relation n'est valable que si la quantité d'acide fort n'est pas négligeable devant la quantité d'acide faible, c'est-à-dire si leurs concentrations sont du même ordre de grandeur.

Mélange contenant deux acides faibles : c'est encore un mélange stable. Dans le cas le plus simple, deux $\text{p}K_a$ très différents et des concentrations du même ordre de grandeur, la valeur du pH est imposée par l'acide le plus fort des deux, celui de $\text{p}K_a$ le plus faible. Si les $\text{p}K_a$ sont trop proches, il faut prendre en compte les deux équilibres acido-basiques pour calculer le pH.

Mélange contenant deux bases : c'est un mélange stable, sans réaction.

Les règles précédentes s'appliquent aussi aux bases :

- pour un mélange contenant une base forte et une base faible, le pH sera donné par la base forte si sa concentration n'est pas négligeable ;
- pour un mélange contenant deux bases faibles le pH sera imposé par la base la plus forte des deux dans le cas idéal ($\text{p}K_a$ suffisamment différents), sinon il faut tenir compte des deux bases.

Mélange contenant un acide faible et sa base conjuguée : c'est un mélange stable. Le pH est donné par l'équilibre acido-basique entre ces deux espèces et la relation de Henderson qui en découle :

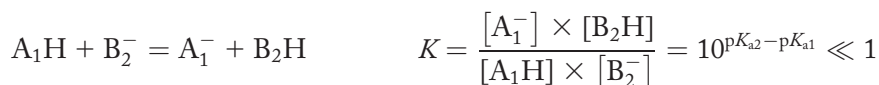
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base conjuguée}]}{[\text{acide faible}]}.$$

Cette relation est valable si les concentrations en acide et base conjuguée ne sont pas trop faibles, car pour l'établir, on néglige l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau.

Mélange contenant un acide et une base réagissant quantitativement : il faut établir la réaction qui va se produire, puis déterminer l'état final obtenu une fois la réaction terminée ; enfin trouver dans quel cas précédemment rencontré on se trouve (acide fort, faible, mélange stable ...).

Mélange stable contenant un acide faible et une base faible non conjuguée en concentrations égales : soit un mélange contenant un acide A_1H et une base B_2^- tel que

$pK_{a1} > pK_{a2}$. Il se produit l'équilibre :



Cet équilibre est la R.P. ; il est très peu déplacé vers la droite, donc on obtient un bilan :

	A_1H	+	B_2^-	=	A_1^-	+	B_2H
état d'équilibre	$\approx C_0$		$\approx C_0$		ε		ε

On combine les deux relations de Henderson relatives aux deux couples acido-basiques :

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{[A_1^-]}{[A_1H]}$$

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{[B_2^-]}{[B_2H]}$$

$$2pH = pK_{a1} + pK_{a2} + \log \frac{[A_1^-]}{[A_1H]} \times \frac{[B_2^-]}{[B_2H]} = pK_{a1} + pK_{a2} + \log \frac{\varepsilon}{C_0} \times \frac{C_0}{\varepsilon}$$

$$\text{Soit au final : } pH = \frac{1}{2} \times (pK_{a1} + pK_{a2})$$

On retrouve la même formule que pour un ampholyte, le pH est indépendant de C_0 .

Exemple : une solution contenant de l'éthanoate d'ammonium NH_4CHCOO_3 , qui se dissocie en ions ammonium et éthanoate, mélange stable d'un acide faible et d'une base à la même concentration.

• Récapitulatif des principales formules de calcul de pH

	formule de calcul du pH	Limite de validité
solution contenant un acide fort à la concentration C_0	$pH = -\log C_0$	$pH \leq 6,5$
solution contenant un acide faible à la concentration C_0	$pH = \frac{1}{2} \times (pK_a - \log C_0)$	$pH \leq pK_a - 1$ $pH \leq 6,5$
solution contenant une base forte à la concentration C_0	$pH = 14 + \log C_0$	$pH \geq 7,5$
solution contenant une base faible à la concentration C_0	$pH = \frac{1}{2} \times (14 + pK_a + \log C_0)$	$pH \geq pK_a + 1$ $pH \geq 7,5$
solution contenant une espèce amphotère	$pH = \frac{1}{2} \times (pK_{a1} + pK_{a2})$	

Rappel : toutes ces formules sont le plus souvent à démontrer avant utilisation, et dans tous les cas les approximations utilisées pour les établir sont à vérifier.

6. LES TITRAGES ACIDO-BASIQUES

6.1. Quelques rappels sur les dosages

Définition : Doser une espèce en solution, c'est déterminer sa concentration dans cette solution.

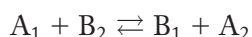
Si pour y parvenir, on fait réagir totalement cette espèce selon une réaction, on parle de titrage et de réaction de titrage. Le réactif titrant est introduit en quantité connue. Lorsque les deux réactifs ont été mélangés en proportions stœchiométriques, on dit que l'on a atteint l'équivalence du titrage.

La réaction de titrage doit être unique, totale et suffisamment rapide.

Dans le cas des solutions acido-basiques, on cherche à déterminer le nombre de protons que la solution peut libérer (ou capter) par litre de solution.

Équivalence : à l'équivalence, le réactif titrant a été ajouté en proportion stœchiométrique, d'après la réaction de titrage, par rapport au réactif dosé. Ces deux espèces ayant totalement réagi, elles ont disparu du milieu réactionnel.

Soit la réaction de titrage d'un acide A_1 par une base B_2 selon :



À l'équivalence, le nombre de moles de B_2 introduit est égal au nombre de moles de A_1 présent initialement : $n_{B_2}^{\text{introduit}} = n_{A_1}^{\text{initial}}$.

L'équivalence correspond à une égalité formelle de quantité de matière. C'est une égalité théorique puisque les deux réactifs ne se trouvent plus dans le milieu.

Techniques employées dans les dosages acido-basiques : expérimentalement, il faut déterminer le point équivalent afin de calculer la concentration inconnue recherchée. Il existe différentes méthodes comme :

- l'observation directe d'un changement de couleur d'un indicateur coloré repérable par le manipulateur ;
- l'exploitation d'une courbe de dosage obtenue par mesures physiques (pH, conductance, température...).

Les dosages acido-basiques sont suivis :

- par colorimétrie ou volumétrie en utilisant un indicateur coloré approprié ;
- par pH-métrie, cas particuliers de potentiométrie, en suivant la variation du potentiel d'une électrode de verre plongeant dans la solution ;
- par conductimétrie, en suivant la variation de la conductivité de la solution.

6.2. Dosage colorimétrique - indicateurs colorés acido-basiques

Au cours d'un dosage colorimétrique, la solution change brusquement de couleur à l'équivalence permettant ainsi son repérage. Comme on ne fait qu'enregistrer un volume équivalent, on appelle aussi ces dosages de la volumétrie. Ils n'apportent que le volume équivalent comme renseignement, alors que d'autres techniques comme la pH-métrie apportent également des informations sur les espèces titrées (pK_a ...).

Définition : Un indicateur coloré acido-basique est constitué par un couple acide faible/base faible dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes.

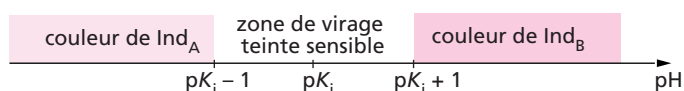
Suivant que la forme acide ou la forme basique prédomine, la solution aura l'une ou l'autre des deux teintes. Il existe une zone où les deux teintes se superposent, elle est appelée **zone de virage** ou **zone sensible**.

• Zone de virage

Un indicateur coloré ($\text{Ind}_A/\text{Ind}_B$) est caractérisé par son pK_i , noté pK_i :

$$\text{Ind}_A = \text{Ind}_B + \text{H}_{\text{aq}}^+ \quad \text{tel que} \quad \text{pH} = pK_i + \log \frac{[\text{Ind}_B]}{[\text{Ind}_A]}$$

On peut tracer le diagramme de prédominance :



- $\text{pH} > pK_i + 1$: la forme basique Ind_B prédomine, on observe sa couleur ;
- $\text{pH} < pK_i - 1$: la forme acide Ind_A prédomine, on observe sa couleur ;
- dans la zone de pH voisine du pK_i , on observe la superposition des deux couleurs qui donne la teinte sensible de l'indicateur coloré correspondant à sa zone de virage.

Pour un indicateur coloré donné, on indique sa zone de virage, soit deux valeurs de pH , et ses deux teintes acide et basique. La teinte sensible correspondant à la superposition des deux teintes indiquées.

La zone de virage est étendue sur environ 2 unités pH , $pK_i - 1$ à $pK_i + 1$. Cependant quand, l'une des deux teintes est plus intense, elle impose sa couleur avant d'être majoritaire, c'est-à-dire dix fois plus concentrée que sa forme conjuguée. En conséquence, la zone de virage sera inférieure à 2 unités pH .

Pour déterminer le pK_i d'un indicateur coloré, il suffit, en première approximation, de calculer le milieu de sa zone de virage.

• Quelques indicateurs colorés acido-basiques usuels

Le tableau ci-dessous regroupe quelques indicateurs colorés acido-basiques d'usage courant :

Nom	pK_i	zone de virage	teintes
Bleu de thymol	1,7	1,2 - 2,8	rouge - jaune
Hélianthine	3,4	3,1 - 4,4	rouge - jaune orangé
Rouge de méthyle	5,0	4,4 - 6,2	rouge - jaune
Bleu de bromothymol	7,1	6,0 - 7,6	jaune - bleu
Bleu de thymol	8,9	8,0 - 9,6	rouge - bleu
Phénolphtaléine	9,4	8,2 - 9,8	incolore - violet

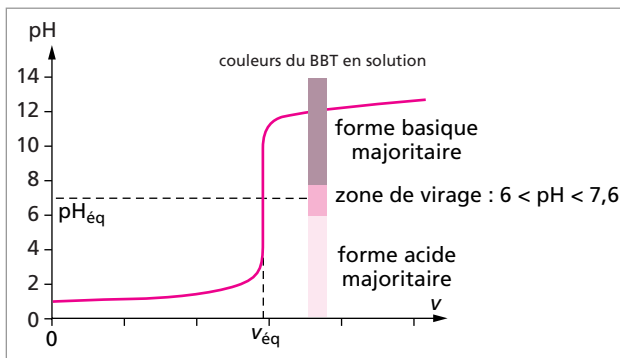
Les indicateurs écrits en gras sont à connaître absolument. Le bleu de thymol est un polyacide : il possède deux zones de virages.

• Utilisation des indicateurs colorés acido-basiques

Quantité d'indicateur nécessaire : l'indicateur coloré étant une espèce acido-basique, il faut en minimiser la quantité pour ne pas fausser le dosage. Comme les substances choisies possèdent un fort pouvoir colorant, il suffit d'en verser quelques gouttes dans la solution à doser.

Choix de l'indicateur : pour convenir au dosage, l'indicateur coloré doit changer de couleur à l'équivalence. On choisit donc un indicateur dont le pK_i est proche de la valeur du pH à l'équivalence. La zone de virage doit contenir le pH équivalent.

On peut illustrer le choix d'un indicateur coloré en superposant ses teintes à la courbe du dosage. Dans la figure ci-contre, on justifie le choix du bleu de bromothymol dans le cas du dosage d'un acide fort par une base forte.



Précision du dosage : le virage de l'indicateur coloré doit se faire à la goutte près ($\approx 0,05$ mL). Le saut de pH doit donc être suffisamment important pour englober la zone de virage de l'indicateur choisi.

Dans le cas idéal où le pK_i de l'indicateur coloré est égal au pH du point équivalent, le saut de pH doit être d'au moins deux unités.

Plus le saut de pH est important, plus la tolérance sur le choix de l'indicateur coloré sera important.

Repérage de l'équivalence : les dosages colorimétriques sont des dosages par excès. On considère que l'on a atteint l'équivalence quand la solution a pris la deuxième teinte de l'indicateur coloré. Si l'indicateur est bien choisi et si le saut de pH est suffisamment important, ce changement de couleur se fera sur une à deux gouttes d'agent titrant versé.

Il ne faut donc jamais arrêter le dosage à la teinte sensible, mais aller jusqu'à la teinte de la forme conjuguée de l'indicateur.

Exemple : lors du dosage d'un acide fort par une base forte, on choisit le bleu de bromothymol, dont la zone de virage est comprise entre 6,0 et 7,6. La solution au début jaune (forme acide du bleu de bromothymol) devient bleue (forme basique) en passant par la teinte sensible verte. On considère avoir atteint l'équivalence lorsque la solution devient bleue de manière persistante.

6.3. Dosage pH-métrique

• Principe

Au cours d'un dosage pH-métrique, on mesure la différence de potentiel entre deux électrodes :

- une électrode de mesure, l'électrode de verre dont le potentiel dépend du pH de la solution ;
- une électrode de référence de potentiel fixe, en général l'électrode au calomel.

Les électrodes sont reliées au pH-mètre. Celui-ci doit être étalonné avant toute utilisation. Toutes les précisions technologiques sur la technique de dosage pH-métrique (constitution de l'électrode de verre, de référence, la calibration, le montage expérimental..) sont traitées au chapitre 19.

Les courbes de dosages présentent de brusques sauts de pH à l'équivalence, bien visible sur les tracés expérimentaux $\text{pH} = f(v_{\text{ajouté}})$ permettant de repérer les volumes équivalents.

• Précision sur les valeurs mesurées de pH

La précision des mesures avec l'électrode de verre est de l'ordre de 0,05 unité de pH. Soit une imprécision sur la concentration en ions hydrogène de 10 % environ (11,5 % précisément!).

C'est une limitation technologique de la mesure expérimentale du pH, qu'il faut toujours garder à l'esprit.

En conséquence, les valeurs numériques de pH lors d'un calcul ne sont données qu'à 0,05 près. Il est inutile de fournir une plus grande précision. Le plus souvent même, dans les problèmes de pH-métrie, les valeurs de pH sont données avec une décimale.

Il est par ailleurs peu précis de déduire une concentration à partir de la lecture simple d'une valeur de pH. Il faut tracer la courbe complète de dosage, sur laquelle on déterminera à partir du saut de pH un volume équivalent avec une grande précision et par suite une concentration initiale beaucoup plus rigoureuse.

Pour finir, indiquons quelques sources d'erreurs expérimentales pouvant affecter les mesures de pH avec une électrode de verre :

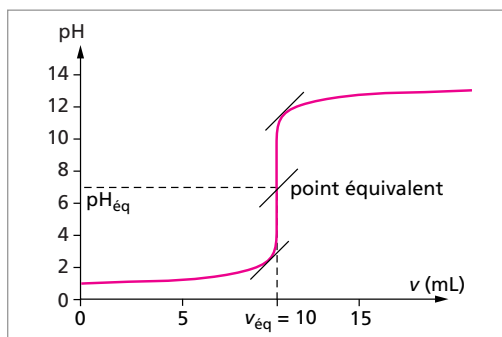
- l'erreur alcaline : pour les valeurs élevées de pH, au-dessus de 10 environ, donc pour une concentration très faible en ions H^+ , l'électrode peut être sensible aux ions alcalins (Na^+ et K^+). La valeur mesurée sera donc faussée et inférieure à celle attendue en utilisant la concentration réelle en ions H^+ .
- l'erreur acide : les valeurs fournies par l'électrode sont trop élevées lorsque le pH est inférieur à 1 environ.
- l'effet de la déshydratation : comportement erratique de la membrane en verre si elle n'est pas correctement humidifiée.
- l'erreur dans les solutions à faible force ionique : comme il n'y a pas assez d'ions en solution, force ionique très faible, l'électrode ne se trouve pas dans ses conditions usuelles de fonctionnement.

Il faut bien sûr ajouter toutes les erreurs dues à l'opérateur manipulant le pH-mètre, la plus habituelle étant l'exactitude de la valeur du pH de la solution tampon utilisée pour l'étalonnage ...

• Exemples de dosages pH-métriques

Dosage d'un acide fort par une base forte : La réaction de dosage est : $\text{H}_{\text{aq}}^{+} + \text{OH}^{-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
La simple flèche indique conventionnellement que la réaction doit être quantitative (totale) pour être utilisée dans un dosage.

Une telle courbe de dosage est représentée sur la figure ci-contre. Il s'agit du dosage d'une prise d'essai de 10 mL d'une solution à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ d'un acide fort par une base forte de même concentration. On repère l'équivalence à l'aide de la méthode des tangentes parallèles, car le point équivalent est le centre de symétrie de la courbe. La courbe ainsi que la détermination du volume équivalent sont repris dans la figure :

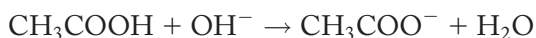


La courbe est caractéristique du dosage d'un acide fort. Les particularités à noter sont :

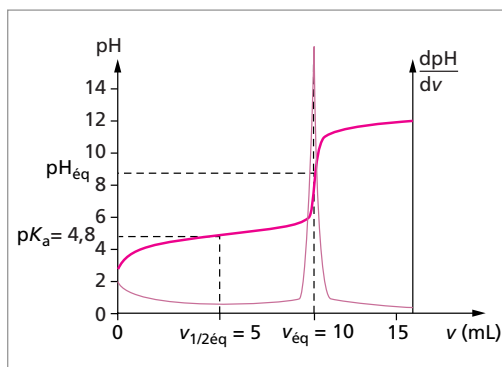
- début perpendiculaire à l'axe des ordonnées
- pH à l'équivalence égal à 7

Donc si, à l'inverse, on trace une courbe de dosage présentant ces caractéristiques, en plus du volume équivalent et de la concentration cherchée, elle apportera ce renseignement sur l'espèce dosée : c'est un acide fort. C'est pourquoi la pH-métrie apporte plus de renseignements sur le dosage que la colorimétrie.

Dosage d'un acide faible par une base forte : pour, par exemple, le dosage de 10 mL d'une solution d'acide éthanóique ($\text{pK}_a = 4,8$) par une base forte, les deux solutions étant à la concentration de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La réaction de dosage est :



On repère l'équivalence à l'aide de la méthode de la dérivée, car le point équivalent n'est plus centre de symétrie de la courbe. Cependant, on tolère l'utilisation de la méthode des tangentes pour ce type de dosage. L'apport de l'informatique dans le tracé et surtout le traitement des courbes a permis d'imposer la méthode de la dérivée beaucoup plus systématiquement. La courbe de dosage et la dérivée sont tracées sur la figure ci-contre.

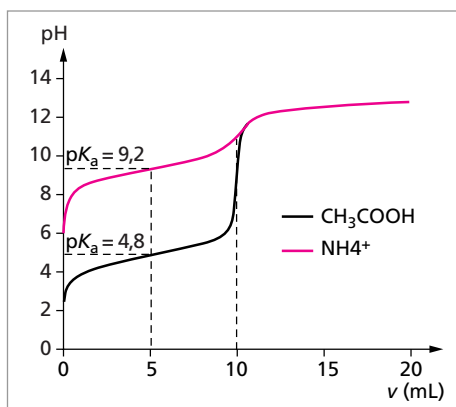


Le maximum de la courbe dérivée donne la valeur du volume à l'équivalence, ici 10 mL. L'allure générale présente quelques différences avec le dosage d'un acide fort. On peut repérer sur la courbe les caractéristiques suivantes :

- début tangentiel à l'axe des ordonnées, le pH rejoint la zone tampon autour du pK_a (voir plus loin) ;
- point d'inflexion à la demi-équivalence avec $pH = pK_a$ de l'acide faible dosé ;
- pH à l'équivalence supérieure à 7, puisque la base faible conjuguée fixe le pH de la solution qui est donc basique.

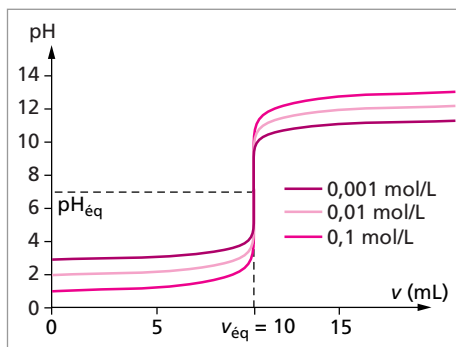
Grâce à ces renseignements, la courbe de dosage permet de repérer le volume équivalent et d'en déduire la concentration de l'espèce dosée, mais en plus elle apporte des informations sur la nature de cette espèce, permettant même son identification *via* le pK_a .

Le pH avant l'équivalence est situé autour du pK_a de l'espèce dosée. Si sa valeur est trop élevée, le saut de pH à l'équivalence devient trop faible pour être exploitable. C'est une des limitations de la pH-métrie en tant que technique de dosage. On a représenté sur la figure ci-contre les courbes de dosage de l'acide éthanoïque et de l'ion ammonium NH_4^+ ($pK_a = 9,2$) sur un même graphe.



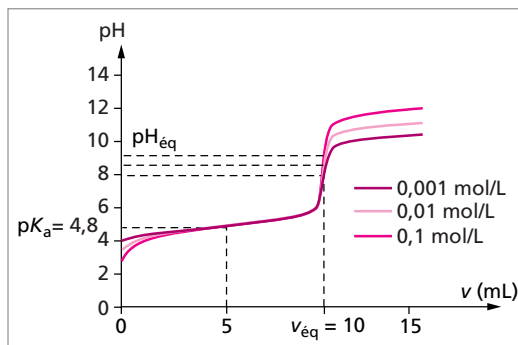
La courbe relative à l'acide éthanoïque présente un saut de pH exploitable. Par contre la courbe relative au dosage des ions ammonium ne présente pas un saut de pH suffisamment important pour permettre un repérage précis du volume équivalent.

Influence de la dilution sur la courbe de dosage : le saut de pH dépend du pK_a de l'acide faible dosé ; il dépend également des concentrations des espèces. On a représenté sur la figure ci-contre la superposition des courbes de dosage d'un acide fort par une base forte, pour une prise d'essai de 10 mL, et des concentrations de l'acide et de la base identiques, égales successivement à 10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} mol.L $^{-1}$.



Toutes les courbes passent par le même point équivalent ($v_{eq} = 10$ mL et $pH = 7,0$) et l'allure générale est la même. On observe que la dilution diminue le saut de pH. Quand on dilue 10 fois les espèces, le pH est translaté de +1 avant l'équivalence et -1 après ; quand on les dilue 100 fois la courbe est translatée de +2 et -2 avant et après équivalence.

Soit le dosage d'une solution d'acide éthanóïque par une base forte, toujours sur une prise d'essai de 10 mL d'acide. L'acide et la base sont à la même concentration, successivement 10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} mol.L $^{-1}$. Les courbes de dosages sont représentées sur la figure ci-contre.



La dilution influe beaucoup plus sur la courbe après l'équivalence, quand la

base forte en excès fixe le pH, qu'avant l'équivalence. Cette influence après l'équivalence a déjà été commentée pour le dosage de l'acide fort. Une dilution par 10 entraîne une translation de toutes les valeurs de pH de -1 .

Les points équivalents ne sont pas confondus non plus puisque le pH est fixé par la base faible formée et dépend de sa concentration. La translation n'est que de $-0,5$ pour une dilution par 10 (voir formule de pH).

Par contre une grande partie de la courbe avant l'équivalence est commune aux trois dosages. Le pH ne dépend que du rapport base faible sur acide faible et peut être retrouvé avec la formule de Henderson pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. Les trois courbes passent par le même point à la demi-équivalence avec $\text{pH}_{1/2\text{eq}} = 4,8 = \text{p}K_a$. Toute cette zone de la courbe de dosage met en évidence l'effet tampon d'un mélange acide faible/base faible conjuguée.

Le pH initial dépendant de la concentration de l'acide faible dosé ; le début de la courbe est de moins en moins tangentiel à l'axe des ordonnées. La dissociation de l'acide augmente avec la dilution, c'est l'effet de la loi d'Ostwald précédemment évoquée.

Lorsque la dilution est trop grande, l'acide faible se comporte comme un acide fort et la courbe de dosage n'est plus tangentiel au départ, mais perpendiculaire à l'axe des ordonnées. Le pH à la demi-équivalence est alors supérieur au $\text{p}K_a$.

• Dosage pH-métrique d'un polyacide ou d'un mélange d'acides

Le dosage d'un polyacide correspond aux dosages successifs de ces acidités. Si les valeurs des $\text{p}K_a$ du polyacides sont suffisamment différentes, on pourra repérer sur la courbes les différents sauts de pH et les attribuer aux dosages successifs.

On admet communément que l'on peut séparer totalement deux acidités si $\Delta \text{p}K_a \geq 4$.

Si $\Delta \text{p}K_a \leq 2$, les deux acidités ne peuvent être dosées séparément.

Si $2 \leq \Delta \text{p}K_a \leq 4$, on observe bien deux sauts de pH, mais il y a interférence entre les deux dosages autour de la première équivalence.

On a des relations simples entre les différents volumes équivalents puisqu'il faut la même quantité d'agent titrant pour doser les acidités successives. Si bien que le volume de la deuxième équivalence sera le double du volume de la première, le volume de la troisième sera le triple du volume de la première...

On peut rapprocher le dosage d'un mélange d'acides du cas d'un polyacide. On pourra doser séparément deux acides si leurs pK_a sont séparés d'au moins 4 unités. La courbe de dosage présente alors plusieurs sauts de pH permettant de repérer les volumes équivalents et de déterminer les concentrations des acides dans le mélange. Il n'y a par contre aucune relation particulière entre les volumes équivalents, les quantités d'acides dans le mélange n'étant pas liées.

6.4. Dosage conductimétrique

La conductimétrie est une technique de mesure bien adaptée pour suivre les dosages acido-basiques. Cela est dû à la disparition ou l'apparition d'espèces ioniques très mobiles H^+_{aq} ou OH^- au cours des dosages, ainsi qu'à la transformation d'espèces neutres ne participant donc pas à la conductivité mesurée en espèces chargées, base déprotonée CH_3COO^- par exemple ou acide protoné NH_4^+ .

• Rappels sur la conductivité des solutions

Certaines solutions aqueuses permettent le passage du courant. Ces solutions électrolytiques contiennent des porteurs de charge pouvant migrer sous l'action d'un champ électrique : les ions.

On peut caractériser ce type de solution par leur conductivité γ , grandeur intrinsèque due à la mobilité et la concentration des ions.

Définition : La conductivité molaire d'un électrolyte est le rapport de la conductivité sur la concentration :

$$\lambda = \frac{\gamma}{C}$$

À très forte dilution, cette grandeur tend vers une valeur limite λ_0 que l'on trouve dans les tables de données. La conductivité molaire ionique est définie par : $\lambda_i = \frac{\gamma_i}{C_i}$.

Comme tous les ions sont responsables du passage du courant, la conductivité totale est la somme des contributions des différentes espèces ioniques :

$$\gamma = \sum C_i |Z_i| F \mu_i$$

C_i est la concentration de l'espèce i , Z_i sa charge, F le Faraday et μ_i la mobilité de l'ion i . On écrit usuellement : $\lambda_i = F |Z_i| \mu_i$ où λ_i est la conductivité molaire ionique.

La loi d'additivité, loi d'additivité de Kohlrausch, peut s'écrire : $\gamma = \sum \lambda_i C_i$

Conductivité et conductance : expérimentalement les dosages conductimétriques sont réalisés à l'aide d'un conductimètre qui mesure la conductance G de la solution entre les deux plaques métalliques d'une cellule de mesure. Le conductimètre est un ohmmètre fonctionnant en courant alternatif pour éviter la polarisation des plaques de la cellule et par suite l'électrolyse de la solution.

La conductance, inverse de la résistance, est reliée à la conductivité selon :

$$G = \gamma \frac{s}{\ell} = \gamma \cdot k$$

G s'exprime en Siemens (S) et γ en $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. k est la constante de la cellule, elle dépend de la géométrie (distance ℓ entre les plaques et surface s en regard).

La conductance est donc une grandeur extrinsèque qui dépend de la géométrie de la cellule utilisée, alors que la conductivité est une grandeur intrinsèque de la solution étudiée.

L'appareil affiche directement la conductance de la solution. Pour afficher la conductivité, il faut réaliser son calibrage, c'est-à-dire la compensation de la constante de cellule en mesurant la conductivité d'un électrolyte étalon (solution de KCl) de conductivité connue. Cette phase de calibrage n'est pas nécessaire pour réaliser un dosage conductimétrique. En effet que l'on affiche la conductance ou la conductivité mesurée en fonction du volume de l'agent titrant versé, l'allure de la courbe de dosage sera rigoureusement la même. Seule l'échelle sur l'axe des ordonnées sera modifiée.

• Particularité des dosages conductimétriques

Allure des courbes de dosage : les courbes de dosage sont constituées par des segments de droite, dans de bonnes conditions expérimentales, la conductance mesurée étant une fonction affine des volumes de solution titrante ajoutés. Au niveau du point équivalent, on observe de brusques variations de pente, dues à l'apparition de nouvelles espèces majoritaires en solution.

Conditions expérimentales : pour que les courbes tracées présentent des portions de droite, il faut s'affranchir de tout problème de dilution. Le volume ajouté doit alors être négligeable devant le volume initial ($\leq 10\%$). C'est pourquoi on dose généralement de grands volumes de solution par une solution titrante plus concentrée (10 fois) que la solution titrée. Et si les solutions ont des concentrations proches, on ajoute avant le début du dosage un grand volume d'eau à la prise d'essai, cela ne modifiant pas le volume équivalent. Les mesures sont réalisées régulièrement (tous les mL par exemple), afin de tracer des droites. Les points proches de l'équivalence n'étant plus alignés, on n'en tient pas compte pour le traçage des segments de droites. Contrairement au dosage pH-métrique (où les points importants sont situés autour de l'équivalence), il faut plus de points dans les zones linéaires, celles situées loin de l'équivalence.

Comme la mobilité des ions dépend de la température, il faudra travailler à température constante tout au long du dosage sans échauffer les solutions.

Avantages et inconvénients des dosages conductimétriques : c'est une technique de dosage simple et rapide à mettre en œuvre. Il suffit de quelques points bien alignés pour tracer les portions de droite et trouver assez vite le volume équivalent.

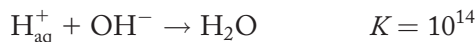
Elle permet de doser des solutions très diluées, puisqu'elle joue sur la différence de mobilités des ions en solution. Contrairement aux dosages pH-métriques où le saut de pH n'est plus visible à forte dilution, c'est une technique insensible à la dilution.

Par contre, elle ne permet pas de lire directement la valeur du pK_a du couple acide/base sur la courbe de dosage, et donc de contrôler les espèces dosées. Il faut être attentif dès le

départ au problème de dilution au cours du dosage si l'on veut enregistrer des portions de droites.

• Exemples de dosages conductimétriques

Dosage d'un acide fort par une base forte : la réaction entre un acide fort et une base forte se ramène à :



La réaction est donc bien totale et la base forte ajoutée disparaît au fur et à mesure des ajouts en réagissant avec l'acide présent jusqu'à l'équivalence.

L'évolution de la conductance est représentée sur la courbe ci-contre.

Pour interpréter l'allure du graphe obtenue, il faut tenir compte de toutes les espèces ioniques présentes, formées ou ajoutées, et notamment les ions spectateurs lorsque leur quantité évolue au cours du dosage.

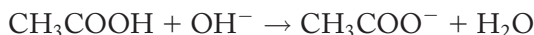
Par exemple lorsque l'on ajoute de la base forte à la solution, on introduit des ions OH^{-} qui sont consommés jusqu'à l'équivalence, mais aussi un cation comme Na^{+} ou K^{+} si la base est de la soude ou de la potasse. Ce cation va s'accumuler dans la solution et participer à la mesure de la conductance.

– Avant l'équivalence, les ions H_{aq}^{+} très mobiles disparaissent et sont substitués par des ions Na^{+} ou K^{+} beaucoup moins mobiles (sept fois moins pour Na^{+}). Cela entraîne une diminution importante de la conductance.

– Après l'équivalence, les ions OH^{-} en excès et dans une moindre mesure Na^{+} ou K^{+} vont s'accumuler dans la solution et vont faire croître la valeur de la conductance.

L'équivalence se caractérise par une rupture de pente, l'intersection des deux segments donnant la valeur du volume équivalent. La linéarité des segments montre que le dosage a été réalisé dans de bonnes conditions expérimentales qui minimisent les effets de dilution.

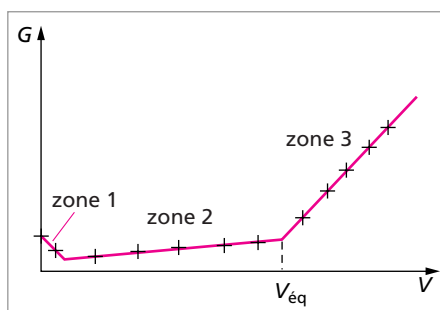
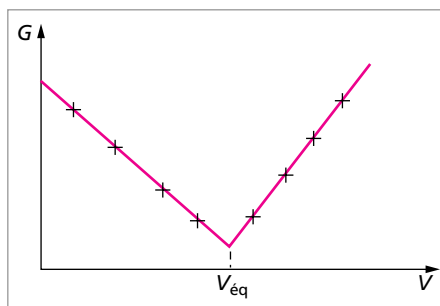
Dosage d'un acide faible par une base forte : le dosage de l'acide éthanoïque par de la soude, base forte est décrit par la réaction :



Le graphe suivant montre l'évolution de la conductance en fonction du volume de soude versée.

On observe trois zones sur le graphe :

– zone 1 : tout au début une diminution de la conductance correspond au dosage de la petite quantité d'ions H_{aq}^{+} provenant de la dissociation de l'acide faible ; l'allure est donc identique au dosage précédent (acide fort) ;



– zone 2 : avant l'équivalence, d'après la réaction de dosage, l'introduction de la soude transforme une espèce non chargée CH_3COOH en une espèce ionique CH_3COO^- ; si on ajoute l'accumulation des ions Na^+ spectateurs, la conductance augmente globalement. Comme ces deux espèces ioniques sont assez peu mobiles, l'augmentation de la conductance est relativement modeste ;

– zone 3 : après l'équivalence, les ions OH^- très mobiles introduits par la soude et les ions Na^+ spectateurs qui continuent à s'accumuler, font croître fortement la conductance mesurée. Comme les ions OH^- sont près de 6 fois plus mobiles que les ions éthanoate, la pente de la droite est beaucoup plus grande et l'on a bien une rupture de pente permettant de repérer l'équivalence.

On pourrait en utilisant la première partie de la courbe déterminer le taux de dissociation de l'acide éthanoïque.

7. SOLUTION TAMPON

Définition : Une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pas ou peu :

- par ajout modéré d'acide ;
- par ajout modéré de base ;
- par dilution.

Une solution doit obligatoirement vérifier ces trois caractéristiques pour être qualifiée de « tampon ».

Remarque : on voit qu'une solution tampon est définie par ses caractéristiques et non par son éventuelle composition ou préparation.

• Exemples de solutions tampons

On a précédemment évoqué, lors du tracé des courbes de dosages pH-métriques de l'acide éthanoïque, la notion de solution tampon. Le mélange obtenu avant l'équivalence présente toutes les caractéristiques d'une solution tampon : il est peu sensible à l'ajout de base ou d'acide (le pH varie peu dans cette zone) et il est insensible à la dilution puisque les trois courbes tracées à différentes concentrations se confondent.

On peut donc réaliser des solutions tampons en mélangeant les deux espèces conjuguées du couple acide éthanoïque - ion éthanoate en proportions variables. Le pH de la solution tampon obtenue sera donné par la relation de Henderson, et il sera donc de valeur proche du $\text{p}K_a$ du couple, autour de 4,8.

Si on veut préparer une solution tampon dans une autre zone de pH, il suffira de choisir un couple acide/base de $\text{p}K_a$ proche du pH à atteindre. Plus le $\text{p}K_a$ du couple choisi sera proche du pH désiré, et *plus performante* sera la solution tampon préparée.

Il existe trois façons de préparer un mélange tampon contenant les deux espèces d'un couple acide/base :

- soit on mélange directement les deux espèces conjuguées en quantités voulues ;
- soit on ajoute une base forte à une solution contenant l'acide faible pour en transformer une partie en sa base conjuguée ;
- soit on ajoute un acide fort à une solution contenant la base faible.

Les trois modes de préparation aboutissent à la même solution tampon. Suivant les réactifs à notre disposition, on choisira l'un ou l'autre des modes précités.

Si l'on veut que la solution tampon possède ses propriétés sur une grande zone de pH, on choisira de mélanger plusieurs couples acides/bases faibles. Ils joueront à tour de rôle la fonction de tampon de la solution.

Les milieux biologiques sont très souvent tamponnés, les processus s'y déroulant étant très sensibles au pH. Par exemple, le sang est un milieu tamponné à pH = 7,4 grâce aux couples $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{p}K_a = 7,2$) et $\text{CO}_{2,\text{aq}}/\text{HCO}_3^-$ ($\text{p}K_a = 6,4$).

Remarque : toute solution contenant les deux espèces conjuguées d'un couple acido-basique, même en quantités différentes, est considérée comme une solution tampon ; le cas [acide] = [base] n'en est qu'un cas particulier.

• Pouvoir tampon

La notion de pouvoir tampon a été introduite par Van Slyke en 1922. Le pouvoir tampon β mesure la variation du pH lors d'une addition de $dC \text{ mol.L}^{-1}$ d'un acide fort ou d'une base forte.

$$\beta = \left| \frac{dC}{dpH} \right|$$

Pour dC donné, plus dpH est faible, plus β sera important, meilleure sera la solution tampon. Donc une bonne solution tampon a un pouvoir tampon relativement élevé.

Expression du pouvoir tampon : soit un mélange acide faible/base faible obtenu par ajout d'une base forte à l'acide faible selon :

	AH	+	OH ⁻	=	A ⁻	+	H ₂ O
état initial	C_0		$x C_0$		—		solvant
état d'équilibre	$C_0(1 - x)$		—		$x C_0$		solvant

D'après la relation de Henderson $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ l'ajout de $C_0 dx$ mole de OH⁻ produit une variation de pH :

$$dpH = \frac{1}{2,3} d[\ln x - \ln(1 - x)] = \frac{1}{2,3} \left[\frac{dx}{x} + \frac{dx}{1 - x} \right] = \frac{1}{2,3x(1 - x)} dx$$

$$\beta = \left| \frac{dC}{dpH} \right| = \frac{C_0 dx}{\frac{dx}{2,3x(1 - x)}} \quad \beta = 2,3 C_0 x(1 - x)$$

On trouve que $d\beta/dx = 0$ pour $x = 0,5$.

Le pouvoir tampon est maximal à la demi-équivalence, au point d'inflexion de la courbe de dosage pour $\text{pH} = \text{p}K_a$. Le pouvoir tampon dépend de la concentration d'acide faible C_0 . Plus C_0 est élevé et meilleur est le pouvoir tampon. La relation précédente n'est plus valable pour les solutions trop diluées. En effet, on a supposé pour l'établir que la formule

de Henderson était valable, ce qui n'est plus le cas quand l'acide n'a plus le comportement d'un acide faible.

Il existe une autre expression utilisable dans certains cas pour le pouvoir tampon :

$$\beta = 2,3 \frac{C_A \cdot C_B}{C_A + C_B}$$

C_A et C_B représente respectivement la concentration en acide faible et en base faible. Cette formule se démontre de la même manière que la première en différenciant la relation de Henderson.

Les deux formules donnent des résultats numériques identiques, par exemple quand $C_A = C_B$, on obtient :

$$\beta = 2,3 \frac{C_A \cdot C_B}{C_A + C_B} = 2,3 \frac{C_A}{2}$$

La première formule avec $x = 0,5$ donne $\beta = 2,3 C_0 (0,5)^2$, formule équivalente car $C_A = \frac{C_0}{2}$.

• Les « pseudo-tampons »

Définition : On appelle pseudo-tampon une solution qui ne vérifie que certains critères parmi les trois caractérisant les solutions tampons.

Tampon à l'ajout d'acide ou de base : une solution contenant un acide fort est peu sensible aux ajouts modérés de base forte. La courbe de dosage est relativement horizontale avant l'équivalence. Par contre une dilution fait varier sensiblement le pH, la courbe est translatée vers des pH plus élevés.

Tampon à la dilution : le pH des solutions contenant une espèce amphotère est indépendant de la concentration :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

Ces solutions sont donc de bons tampons à la dilution (non excessive bien sûr).

Par contre, un très faible ajout d'acide ou de base fait fortement varier le pH (voir courbe de dosage d'un diacide autour de la première équivalence).

8. ACIDITÉ ET STRUCTURE

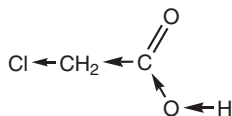
Voici trois exemples pour illustrer l'influence de la structure sur les propriétés acido-basiques de composés.

• Effet polaire

Comparaison de la force des deux acides suivants :

l'acide éthanoïque	CH_3COOH	$\text{p}K_a = 4,8$
l'acide monochloroacétique	CH_2ClCOOH	$\text{p}K_a = 2,8$

La présence du groupement $\text{Cl}-$, chloro, modifie les propriétés acides du composé. Cela est attribué à l'effet polaire ou électroattracteur créé par ce groupement :



effet polaire ou électroattracteur qui affaiblit la liaison $\text{O}-\text{H}$, donc augmente l'acidité.

• Effet de résonance

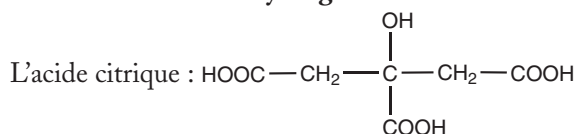
Comparaison des propriétés basiques de :

l'aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{p}K_a = 4,6$
la cyclohexylamine	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	$\text{p}K_a = 10,7$

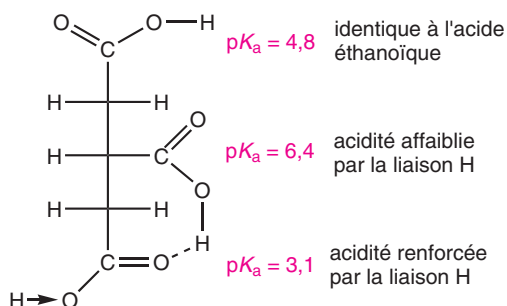
La différence entre les deux composés vient du cycle substitué sur l'azote dans un cas insaturé (cycle benzénique) et dans l'autre saturé. Les propriétés basiques de ces deux composés sont dues au doublet présent sur l'azote. Dans le cas de la cyclohexylamine, on retrouve un $\text{p}K_a$ proche de celui des amines usuelles, donc le cycle ne modifie pas la force de cette base. Par contre dans le cas de l'aniline, le doublet peut se délocaliser sur le cycle en se conjuguant avec les électrons π du noyau benzénique. Il est donc moins disponible que pour la cyclohexylamine et les autres amines, d'où une valeur de $\text{p}K_a$ plus faible (propriétés basiques affaiblies).

Cet effet de résonance stabilise l'aniline au détriment de son acide conjugué, et par conséquent diminue fortement les propriétés basiques.

• Effet d'une liaison hydrogène



Les trois $\text{p}K_a$ de l'acide citrique sont 3,1 ; 4,8 et 6,4. D'après la structure développée de ce composé, on peut attribuer les trois $\text{p}K_a$ aux trois fonctions acides de la molécule :



Dans ce dernier cas, on met en évidence l'effet de la liaison hydrogène sur la force des trois acidités.

pK_a de quelques couples acide/base

Acide	pK _a	Base conjuguée
H ₂ SO ₄ acide sulfurique	–	HSO ₄ [–] ion hydrogénosulfate
HCl acide chlorhydrique	–	Cl [–] ion chlorure
HNO ₃ acide nitrique	–	NO ₃ [–] ion nitrate
H_{aq}⁺ ion hydrogène	0,0	H₂O eau
HOOC–COOH acide oxalique	1,2	HOOC–COO [–] ion hydrogénéooxalate
Cl ₂ CHCOOH acide dichloroacétique	1,3	Cl ₂ CHCOO [–] ion dichloroacétate
H ₂ SO ₃ acide sulfureux	1,8	HSO ₃ [–] ion hydrogénosulfite
HSO ₄ [–] ion hydrogénosulfate	1,9	SO ₄ ^{2–} ion sulfate
H ₃ PO ₄ acide phosphorique	2,1	H ₂ PO ₄ [–] ion dihydrogénophosphate
ClCH ₂ CO ₂ H acide monochloroacétique	2,9	ClCH ₂ COO [–] ion monochloroacétate
HF acide fluorhydrique	3,2	F [–] ion fluorure
HCOOH acide méthanoïque	3,8	HCOO [–] ion méthanoate
C ₆ H ₅ –COOH acide benzoïque	4,2	C ₆ H ₅ –COO [–] ion benzoate
HOOC–COO [–] ion hydrogénéooxalate	4,3	[–] OOC–COO [–] ion oxalate
CH ₃ COOH acide éthanoïque	4,8	CH ₃ COO [–] ion éthanoate
CO _{2,aq} acide carbonique	6,4	HCO ₃ [–] ion hydrogénocarbonate
H ₂ S acide sulfhydrique	7,0	HS [–] ion hydrogénosulfure
HSO ₃ [–] ion hydrogénosulfite	7,0	SO ₃ ^{2–} ion sulfite
H ₂ PO ₄ [–] ion dihydrogénophosphate	7,2	HPO ₄ ^{2–} ion hydrogénophosphate
HClO acide hypochloreux	7,5	ClO [–] ion hypochlorite
NH ₄ ⁺ ion ammonium	9,2	NH ₃ ammoniac
HCN acide cyanhydrique	9,3	CN [–] ion cyanure
(CH ₃) ₃ NH ⁺ ion triméthylammonium	9,9	(CH ₃) ₃ N triméthylamine
HCO ₃ [–] ion hydrogénocarbonate	10,3	CO ₃ ^{2–} ion carbonate
CH ₃ NH ₃ ⁺ ion méthylammonium	10,7	CH ₃ NH ₂ méthylamine
(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺ ion diméthylammonium	11,1	(CH ₃) ₂ NH diméthylamine
HPO ₄ ^{2–} ion hydrogénophosphate	12,3	PO ₄ ^{3–} ion phosphate
HS [–] ion hydrogénosulfure	12,9	S ^{2–} ion sulfure
H₂O eau	14,0	OH[–] ion hydroxyde
C ₂ H ₅ OH éthanol	–	C ₂ H ₅ O [–] ion éthanoate
NH ₃ ammoniac	–	NH ₂ [–] ion amidure

ÉNONCÉS

Exercice 1 Définitions (d'après CAPES 1980)

1. Définitions de Brønsted ; définir et illustrer d'exemples chacun des termes suivants : « acide » et « base », « couple acide-base », « ampholyte ».
2. Écrire le bilan de la réaction traduisant l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau en spécifiant les couples acide-base de l'eau. (On définira le terme « autoprotolyse ».)
Comment peut-on montrer expérimentalement que l'eau pure est légèrement dissociée ? Expliquer.
3. Donner la définition du pH d'une solution aqueuse. Qu'est-ce, respectivement, qu'une solution aqueuse : « acide », « basique », « neutre » ?
4. Calculer le pH de l'eau pure à 20 °C et à 30 °C. Conclusion ?
5. Donner un autre exemple de solvant qui est le siège d'un équilibre d'autoprotolyse. Indiquer les couples acide-base du solvant.
- 6.a. Définitions de Lewis : définir respectivement un acide et une base. Exemples.
b. Citez, en justifiant votre réponse, un composé que l'on peut classer dans la même catégorie (acide ou base) quelle que soit la définition adoptée (Brønsted ou Lewis).
7. Décrire brièvement le fonctionnement d'un pH-mètre. On précisera tout particulièrement le type de grandeur physique mesurée et la nature des réglages de l'appareil (standardisation) qui s'imposent avant toute mesure de pH.
Schématiser les électrodes de mesure et en donner brièvement le principe de fonctionnement.
8. Donner la définition d'une solution aqueuse d'acide fort et d'une solution aqueuse de base forte. Citer plusieurs exemples dans chaque cas.
9. Quelle est l'espèce chimique que l'on considère généralement comme étant l'acide le plus fort pouvant exister dans une solution aqueuse ? Même question pour l'espèce basique la plus forte. (Justifier brièvement les deux réponses.)
10. Définir le pK_a d'un couple acide-base en solution aqueuse. Montrer comment l'on peut classer les couples acide-base à l'aide des pK_a .
- 11.a. Calculer le pH d'une solution aqueuse d'un acide fort de concentration molaire c_0 .
A.N. $c_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$; $c_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
b. Calculer le pH d'une solution aqueuse, de concentration molaire volumique c_0 , d'un monoacide faible dont on donne la valeur de la constante pK_a .
A.N. $pK_a = 3,6$; $c_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ puis $c_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
Calculer le coefficient d'ionisation de l'acide faible dans les deux cas envisagés.
- 12.a. Qu'est-ce qu'un « dosage » ?
b. On verse progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dans 20 cm³ d'une solution aqueuse d'acide nitrique. Les deux solutions sont « décimolaires ».

Tracer la courbe de variation du pH en fonction du volume v_b de la solution d'hydroxyde de sodium versé. On donnera les valeurs du pH pour des volumes v_b égaux à 0 cm³ ; 10 cm³ ; 19 cm³ ; 20 cm³ ; 21 cm³ et 25 cm³.

Échelle : 0,5 cm pour 1 cm³ et 1 cm pour une unité pH.

c. Quel(s) indicateur(s) coloré(s) peut-on utiliser pour déterminer le volume v_b correspondant à « l'équivalence » ? L'emploi d'un indicateur coloré permet-il une détermination précise de l'équivalence ? Expliquer, éventuellement, pourquoi.

d. On prend 10 cm³ d'une solution environ « décimolaire » d'acide nitrique que l'on dilue pour amener le volume de la solution à 100 cm³. On verse progressivement dans les 100 cm³ de la solution diluée, une solution exactement « décimolaire » d'hydroxyde de sodium. On mesure au conductimètre la conductance du volume d'électrolyte délimité par la cellule de mesure. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant :

Volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé (cm ³)	0	9,5	10,5	11,5	13,0
Conductance mesurée en mS	7,7	2,4	2,3	2,9	3,8

– Tracer la courbe de variation de la conductance en fonction du volume d'hydroxyde de sodium versé (échelle : 1 cm pour 1 mS, 1 cm pour 1 cm³) ;

– justifier l'allure de la courbe ;

– calculer la concentration molaire de la solution initiale de l'acide nitrique ;

– pourquoi a-t-on dilué la solution d'acide nitrique à doser ?

13. Dosage d'un acide faible par une base forte : on veut déterminer la concentration molaire volumique d'une solution aqueuse d'acide éthanóïque à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant.

Volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé (cm ³)	0	1,0	3,0	6,0	9,0	9,5	9,9	10,0	10,1	11,0
pH de la solution	2,9	3,8	4,4	5,0	5,8	6,1	6,8	8,7	10,7	11,7

a. Tracer la courbe $\text{pH} = f(v)$ (échelle : 1 cm pour 1 cm³, 1 cm pour une unité de pH).

b. Quelles particularités de la courbe indiquent que l'on a affaire à un acide faible ?

c. Déterminer à l'aide de la courbe la valeur du $\text{p}K_a$ de l'acide utilisé. On justifiera la méthode de détermination.

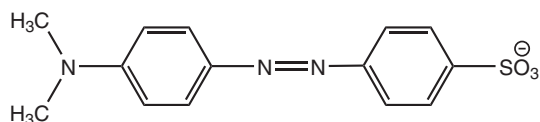
d. La concentration molaire volumique de la solution d'hydroxyde de sodium est inconnue. Calculer la concentration initiale de la solution d'acide éthanóïque. Retrouver par le calcul la valeur du pH à l'équivalence. On démontrera les formules nécessaires.

e. En mélangeant judicieusement des solutions d'acide éthanóïque et d'hydroxyde de sodium, on peut réaliser des solutions « tampon » acide-base. Définir ce type de solution, et le pouvoir tampon de telles solutions. De quels facteurs dépend le pouvoir tampon d'une solution ? Justifier.

14. Indicateurs colorés de pH.

a. Qu'est-ce qu'un indicateur coloré de pH (nature chimique, principe de « fonctionnement ») ?

b. Le diméthylamino-4' azobenzène sulfonate-4 de sodium (hélianthine) est constitué des ions sodium et des ions de formule :



– Représenter les formules de la forme acide et de la forme basique de l'hélianthine.

La zone de virage de l'hélianthine est comprise entre pH = 3,2 et pH = 4,5. Donner l'ordre de grandeur du pK_a de cet indicateur.

– Expliquer le changement de coloration entre la forme acide et la forme basique de l'hélianthine.

15.a. Comparer la force de l'acide éthanoïque à celle de l'acide monochloroéthanoïque. Interpréter qualitativement. Même question avec les acides suivants : éthanol, phénol, trinitro-2,4,6 phénol.

b. Même question avec les bases suivantes : ammoniac, aniline, monoéthylamine.

Données : pour l'équilibre ionique de l'eau $H_2O = H_{aq}^+ + OH_{aq}^-$ $\Delta H^\circ_{298} = 57,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$pK_e = 14,00$ à 25°C .

pK_a de quelques couples acide-base (relatifs au solvant H_2O) :

couple	pK_a
CH_3COOH / CH_3COO^-	4,8
$CH_2ClCOOH / CH_2ClCOO^-$	2,8
$CH_3CH_2OH / CH_3CH_2O^-$	18 environ
	9,8
	0,4
NH_4^+ / NH_3	9,2
	4,6
$C_2H_5NH_3^+ / C_2H_5NH_2$	10,8

Domaines de virage de quelques indicateurs colorés

Nom usuel	Domaine de virage
Bleu de thymol.....	1,2 - 2,8
Hélianthine.....	3,2 - 4,5
Rouge de méthyle.....	4,4 - 6,2
Bleu de bromothymol.....	6,2 - 7,6
Bleu de thymol.....	8,0 - 9,6
Phénolphtaléine.....	8,0 - 10,0

Exercice 2 Concentration et pH (d'après CAPES 1985)

1. Soit un litre de solution aqueuse de sulfate de dihydrogène H_2SO_4 de fraction massique égale à 0,86. La masse volumique de la solution est $\rho = 1,78 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

a. Quelle est la concentration massique en H_2SO_4 ?

b. Quelle est sa concentration molaire ?

Les masses atomiques molaires relatives sont respectivement égales à 32, 16, 1 pour le soufre, l'oxygène et l'hydrogène.

c. Quels volumes de cette solution et d'eau faut-il utiliser pour préparer un litre d'acide sulfurique à $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

2. Donner avec un chiffre significatif le pH d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration c_0 dans les trois cas suivants, pour une température de 25°C :

$$c_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; \quad c_0 = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; \quad c_0 = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

3. Calculer rapidement :

a. le pH d'une solution aqueuse d'un litre contenant 0,05 mole d'ammoniac et 0,1 mole d'acide monochloracétique ;

b. le pH d'un litre de solution aqueuse contenant 0,05 mole d'acide chlorhydrique, 0,05 mole de monochloracétate de sodium et 0,10 mole d'ammoniac.

On donne pour $\text{CH}_2\text{ClCOOH}/\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$, $\text{p}K_a = 3,75$ et pour $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, $\text{p}K_a = 9,25$.

4. On verse $13,4 \text{ cm}^3$ de soude à $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans $10,0 \text{ cm}^3$ d'une solution aqueuse d'acide acétique avant d'obtenir le virage de la phénolphthaléine.

a. Quelle est la concentration molaire de la solution initiale d'acide acétique ?

b. Préciser les couleurs des formes acide et basique de la phénolphthaléine.

c. Justifier l'emploi de la phénolphthaléine préférentiellement à celui de l'hélianthine, qualitativement.

5. À 25°C , une solution aqueuse à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de méthylamine est ionisée à 22,4 %.

Calculer le $\text{p}K_a$ du couple méthylammonium/méthylamine.

6. On définit le pH :

- dans l'eau par la relation $\text{pH} = -\log_{10}(\text{H}_3\text{O}^+)$
- dans l'ammoniac liquide par $\text{pH} = -\log_{10}(\text{NH}_4^+)$

Comment définirait-on le pH dans l'acétate d'hydrogène CH_3COOH ?

Exercice 3 Espèces prédominantes (d'après CAPES 1996)

Soit une solution aqueuse, S, contenant $2,21 \text{ g.L}^{-1}$ d'acide tartrique (H_2T) et $3,01 \text{ g.L}^{-1}$ d'acide malique (H_2M). Par ajout d'une base forte concentrée, on fixe la valeur du pH de cette solution à 3.

1. Déterminer la composition de la solution S en précisant les éventuelles approximations effectuées.
2. Préciser les espèces majoritaires dans la solution. Écrire les équation-bilans des réactions acido-basiques prépondérantes dans lesquelles elles interviennent.
3. Donner l'expression littérale de leurs constantes d'équilibre.

Données : $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{T}/\text{HT}^-) = 3,04$; $\text{p}K_a(\text{HT}^-/\text{T}^{2-}) = 4,34$; $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{M}/\text{HM}^-) = 3,46$;
 $\text{p}K_a(\text{HM}^-/\text{M}^{2-}) = 5,13$;

masses molaires : $M(\text{H}_2\text{T}) = 150 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{H}_2\text{M}) = 134 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 4 Ampholyte (d'après CAPES 1991)

La glycine (GLY) est un ampholyte acido-basique que l'on trouve en solution aqueuse sous forme d'amphion (aussi appelé zwitterion) :



1. Donner la définition d'un ampholyte acido-basique ; en citer un autre exemple.
2. Donner les deux couples acido-basique auxquels participe l'amphion dans le cas de la solution aqueuse de glycine.
3. On donne pour ces couples acido-basiques : $\text{p}K_{a1} = 2,4$; $\text{p}K_{a2} = 9,8$.
 - a. Attribuer les $\text{p}K_a$ à ces couples en justifiant sommairement votre choix. Exprimer K_{a1} et K_{a2} , puis $\text{p}K_{a1}$ et $\text{p}K_{a2}$ en fonction des concentrations des espèces mises en jeu et de la concentration en ions H_3O^+ .
 - b. Tracer un diagramme de prédominance des différentes formes de la glycine en fonction du pH.
 - c. On donne $\text{p}K_a = 4,75$ pour le couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$. Comparer cette valeur à celle de $\text{p}K_{a1}$. Conclure. Proposer une interprétation de la différence d'acidité à partir des structures moléculaires de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et de l'acide conjugué de la glycine.
4. On considère une solution aqueuse de glycine de concentration $c_0 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

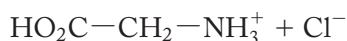
a. Écrire l'équation-bilan de la réaction d'autoprotolyse de l'amphion; exprimer la constante d'équilibre correspondant et la calculer.

b. Établir la relation donnant la valeur du pH de cette solution; la calculer; justifier les approximations utilisées.

5. On dose une solution de chlorhydrate de glycine $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$ de concentration $c_0 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les figures a et b représentent :

- figure a : la courbe de titrage $\text{pH} = f(v_{\text{OH}^-})$ d'une solution de :



($c_0 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$; $v_0 = 10,0 \text{ mL}$)

Par une solution d'hydroxyde de sodium ($c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$).

- figure b : les courbes $\% = f(v_{\text{OH}^-})$ donnant l'évolution des pourcentages des trois espèces (amphion, forme acide, forme basique) de la glycine en fonction de v_{OH^-} ; ces pourcentages sont calculés par rapport à la quantité totale initiale de $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$ en solution (donc $\% A + \% B + \% C = 100$, quel que soit v_{OH^-}).

a. En exploitant notamment les figures, identifier les espèces A, B et C en justifiant votre réponse.

La figure b peut être utilisée pour répondre aux questions suivantes.

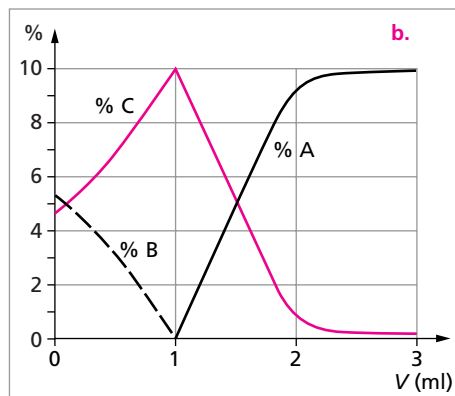
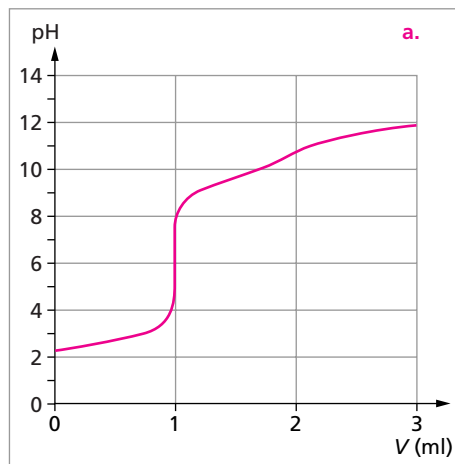
b. Indiquer succinctement le matériel qui doit être utilisé pour effectuer ce dosage.

c. Justifier la valeur du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé à la première équivalence.

d. Déterminer, à partir de la courbe de la figure a, la valeur du pH à la première équivalence. Comparer cette valeur à la valeur du pH calculé à la question 4.b. Conclure.

e. On observe deux sauts de pH distincts. Justifier leur existence. Pourquoi le deuxième saut de pH est-il aussi faible? Est-il utilisable en pratique?

f. Déterminer la valeur de v_{OH^-} versé pour laquelle $\text{pH} = \text{p}K_{a1}$. Comparer cette valeur à celle que l'on obtiendrait pour le point $\text{pH} = \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$, en dosant



10,0 mL de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $c_0 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$, par une solution d'hydroxyde de sodium $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Expliquer cette différence.

g. On donne, pour les indicateurs colorés suivants, les zones de virage et les couleurs des formes acides et basiques.

	Zone de virage	Teinte acide	Teinte basique
Hélianthine	3,2 - 4,4	Rouge	Jaune
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6	Jaune	Bleu
Para-nitrophénol	5,4 - 6,6	Incolore	Jaune
Phénolphthaléine	8,2 - 10	Incolore	Rose

Comment doit-on choisir et utiliser un indicateur coloré pour un dosage acido-basique ? Quel(s) est (sont) celui (ceux) qui convient (conviennent) dans la liste ci-dessus ?

Exercice 5 Propriétés acido-basiques de l'aniline et de la cyclohexylamine (d'après CAPES 1998)

1.a. Représenter les molécules de cyclohexylamine $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ et d'aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ en utilisant l'approche schématique de Lewis.

b. Dans le cas de l'aniline, écrire une formule mésomère.

c. Représenter en perspective les deux conformères les plus stables de la cyclohexylamine ; faire apparaître toutes les liaisons.

2. On dispose de deux solutions aqueuses de cyclohexylamine et d'aniline assez diluées pour que toutes les espèces soient solubles dans l'eau. Chaque solution a une concentration égale à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

a. Indiquer parmi ces deux bases, cyclohexylamine et aniline, laquelle est la plus forte. Justifier votre réponse.

b. Comment expliquer qualitativement leur différence de basicité en solution aqueuse ?

c. Calculer le pH des deux solutions préparées en démontrant les formules employées et en les justifiant.

3. On prépare maintenant deux solutions aqueuses de cyclohexylamine et d'aniline de concentration égale à $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$. On considère toujours que toutes les espèces sont solubles à cette concentration.

On se propose de doser séparément $50,0 \text{ cm}^3$ de chaque solution. Le titrant est l'acide chlorhydrique de concentration égale à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

a. Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.

b. Définir l'avancement ξ de la réaction de dosage.

c. Définir la notion d'équivalence. Calculer la valeur du volume équivalent V_e d'acide chlorhydrique versé. Quelle est la valeur de $\xi_e = \xi$ à l'équivalence ?

4. On suit l'avancement de la réaction de dosage en mesurant le pH de la solution.

a. Préciser notamment les électrodes utilisées (aucun détail technologique n'est demandé).

- b. Quels sont les réglages préliminaires à réaliser ?
- c. Les solutions étant diluées, on peut convenablement estimer le pH des solutions, correspondant à l'ajout de différents volumes V_a d'acide chlorhydrique versés. Calculer, pour les deux dosages, ces pH à :

$$V_a = 0 \qquad V_a = \frac{1}{2}V_e \qquad V_a = V_e \qquad V_a = 2V_e.$$

d. Tracer sur un même graphe (sans utiliser de papier millimétré) l'allure des deux courbes de dosage. Commenter.

5. On suit l'avancement de la réaction de dosage de la solution d'aniline par une méthode conductimétrique.

- a. Rappeler brièvement le principe d'une mesure réalisée à l'aide d'un conductimètre.
- b. La tension aux bornes d'une cellule de conductimétrie est-elle continue ou alternative ? Justifier ce choix technologique.

c. Pour réaliser le dosage conductimétrique de la solution d'aniline, dans les conditions proches de celles adoptées pour le dosage pH-métrie, on ajoute 200 cm³ d'eau aux 50,0 cm³ de solution d'aniline de concentration 0,050 mol.L⁻¹.

Quel est l'intérêt de cette addition d'eau ? Le volume d'eau ajouté doit-il être mesuré avec précision ? Justifier.

d. Donner l'allure de la courbe de dosage attendue, en justifiant qualitativement les pentes.

6. Indiquer rapidement les principaux avantages et les limites éventuelles des deux techniques, pH-métrie et conductimétrie.

Données : constantes d'acidité de couples acido-basiques en solution aqueuse à 298 K.

$$pK_a(C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2) = 4,6 ; \qquad pK_a(C_6H_{11}NH_3^+/C_6H_{11}NH_2) = 10,7$$

Exercice 6 Propriétés acido-basiques du dioxyde de soufre en solution (d'après CAPES 1995)

Les fumées résiduelles qui sortent des raffineries contiennent encore du soufre malgré l'hydrodésulfuration opérée en amont. À l'issue des combustions, le soufre est sous forme de dioxyde de soufre qui constitue un des polluants atmosphériques. Parmi les différents procédés exploités pour piéger ce gaz, on peut citer le procédé Monsanto qui consiste à traiter les effluents contenant SO₂ avec une solution d'hydroxyde de sodium ou une solution ammoniacale, utilisant ainsi les propriétés acido-basiques des solutions de SO₂.

1. On dose 10,0 cm³ d'une solution d'acide sulfureux 0,050 mol.L⁻¹ par de l'hydroxyde de sodium 0,10 mol.L⁻¹. Le dosage est suivi par pH-métrie.

- a. Indiquer la nature des électrodes utilisées.
- b. Calculer le pH de la solution lorsque l'on a versé les volumes d'hydroxyde de sodium suivants : $v = 0,0 \text{ cm}^3$; $v = 2,5 \text{ cm}^3$; $v = 5,0 \text{ cm}^3$; $v = 7,5 \text{ cm}^3$; $v = 10,0 \text{ cm}^3$; $v = 15,0 \text{ cm}^3$. Justifier les approximations éventuellement utilisées.

- c. Donner l'allure de la courbe de dosage ; le tracé sur papier millimétré n'est pas demandé.
2. Le dosage de 20 cm³ d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide sulfureux a été réalisé par de l'hydroxyde de sodium de concentration égale à 0,10 mol.L⁻¹. Il a été suivi par pH-métrie. On met en évidence deux sauts de pH : le premier pour 13,0 cm³ et le second pour 20,0 cm³ d'hydroxyde de sodium versé.

En déduire les valeurs des concentrations en acide sulfurique et en acide sulfureux dans le mélange. Détailler la démarche suivie pour obtenir ces résultats.

Données : $pK_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 2,0$; $pK_{a2}(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,2$

H_2SO_4 est un acide fort pour sa première acidité ; $pK'_{a2}(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$

Produit d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Exercice 7 L'ammoniac (d'après CAPES 1988)

1. Calculer la conductivité de l'eau pure à 25 °C.
2. On réalise à 25 °C, une solution aqueuse d'ammoniac de concentration 6.10^{-5} mol.dm⁻³.
 - a. Exprimer la conductivité de cette solution en fonction des concentrations des différentes espèces ioniques présentes.
 - b. En effectuant une approximation que l'on justifiera, calculer le coefficient α d'ionisation (ou de protonation) de l'ammoniac dans la solution, sachant que la conductivité de cette solution vaut :

$$\sigma = 6,97.10^{-4} \text{ S.m}^{-1}.$$

- c. Définir et calculer la constante d'acidité du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

3. Une solution d'ammoniac de concentration 0,100 mol.dm⁻³ sert à doser par conductimétrie une solution d'acide chlorhydrique. Une prise d'essai de volume $E = 50,00$ cm³ d'acide est introduite dans un bécher ; on ajoute 150 cm³ d'eau distillée. On plonge dans la solution la cellule conductimétrique, reliée par ailleurs au conductimètre. On verse peu à peu la solution d'ammoniac dans le bécher.

Donner, sans calcul mais en justifiant vos affirmations, l'allure de la courbe représentant la conductance G en fonction du volume V de la solution d'ammoniac versée.

4. On trouve un volume équivalent $V_e = 18,75$ cm³. Quelle est la concentration de la solution d'acide chlorhydrique ?

5. Quel serait le pH de la solution contenue dans le bécher si on avait arrêté le dosage exactement au point équivalent ?

Données : produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 10^{-14,0}$. La conductivité σ d'une solution diluée ne contenant que des ions de charge unitaire, est donnée par la relation : $\sigma = \sum_i c_i \cdot \lambda_i^\infty$ avec c_i concentration molaire de l'ion i ; λ_i^∞ conductivité molaire limite de l'ion i .

	H_{aq}^+	NH_4^+	OH^-
λ_i^∞ (S.m ² .mol ⁻¹)	349,8.10 ⁻⁴	73,4.10 ⁻⁴	198,0.10 ⁻⁴

SOLUTIONS

1 1. La théorie de Brønsted repose sur le transfert de protons entre un donneur, l'acide et un accepteur, la base. C'est une théorie plus générale que celle d'Arrhénius, car elle n'est pas limitée à un solvant, l'eau en l'occurrence pour Arrhénius. Elle fait enfin apparaître la notion de couple acide-base conjuguée.

– Un acide est un composé susceptible de céder un (ou plusieurs) proton(s).

Exemple : l'acide formique $\text{HCOOH} = \text{HCOO}^- + \text{H}^+$

– Une base est un composé susceptible de capter un (ou plusieurs) proton(s).

Exemple : l'aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}^+ = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$

– Le couple constitué d'un acide, donneur de proton, et de l'espèce obtenue après cession du proton, espèce dite « conjuguée » de l'acide, est appelé couple acide-base.

Exemple : les deux cas précédents font apparaître deux couples acide-base conjuguée $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

– Un ampholyte est un composé pouvant céder ou capter un proton, donc se comporter comme un acide ou comme une base.

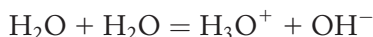
Exemple : l'ion hydrogénophosphate $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$



intervient dans deux couples $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ et $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$

2. Le terme « d'autoprotolyse » signifie qu'il y a échange d'un proton entre deux molécules d'eau l'une jouant le rôle de donneur et l'autre le rôle d'accepteur de proton.

L'équilibre d'autoprotolyse s'écrit :



ou encore $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{OH}^-$

En choisissant ce type de notation, on sous-entend l'existence de la molécule d'eau accepteur de proton dans l'indice « aq », et H_{aq}^+ signifie « l'ion hydrogène aqueux » ou solvato par l'eau.

On peut mettre en évidence cette autoprotolyse de l'eau en détectant les espèces qu'elle produit : les ions H_{aq}^+ et OH^- . Si on mesure la conductivité de l'eau pure, on trouve à 25 °C une valeur de $\gamma_{\text{eau}} = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$. L'eau pure contient donc une faible proportion de porteurs de charge, les ions provenant de l'autoprotolyse.

3. On définit le pH, ou potentiel hydrogène, par : $\text{pH} = -\log a_{\text{H}_{\text{aq}}^+}$

Pour une solution suffisamment diluée, on confond activité et concentration pour un soluté, et la formule du pH devient $\text{pH} = -\log[\text{H}_{\text{aq}}^+]$.

L'eau pure est une solution neutre. La réaction d'autoprotolyse entraîne l'existence des ions hydrogène, tel que $[\text{H}_{\text{aq}}^+] = [\text{OH}^-]$

Avec la constante de l'équilibre d'autoprotolyse, appelée « produit ionique » :

$$K_e = [\text{H}_{\text{aq}}^+] \times [\text{OH}^-] = [\text{H}_{\text{aq}}^+]^2$$

d'où

$$[\text{H}_{\text{aq}}^+] = \sqrt{K_e} \quad \text{et} \quad \text{pH} = -\log \sqrt{K_e} = \frac{1}{2}\text{p}K_e$$

Toute solution pour laquelle $[\text{H}_{\text{aq}}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e}$ et $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_e$, est une solution neutre. Dès que $[\text{H}_{\text{aq}}^+] > [\text{OH}^-]$ et $\text{pH} < \frac{1}{2}\text{p}K_e$, la solution est acide. Si $[\text{H}_{\text{aq}}^+] < [\text{OH}^-]$ et $\text{pH} > \frac{1}{2}\text{p}K_e$, la solution est basique.

4. À 25 °C, $\text{p}K_e = 14,00$. Donc le pH de l'eau pure est :

$$\text{pH}_{\text{eau pure, 25 °C}} = \frac{1}{2} \times \text{p}K_{e, 25 \text{ °C}} = 7,0$$

D'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K_e(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{R \times T^2} \quad \text{avec} \quad \Delta_r H_{298}^0 = 57,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Sur un intervalle de température assez faible, on peut faire l'approximation $\Delta_r H_{298}^0 \approx \text{cte}$. La loi devient sous sa forme intégrée :

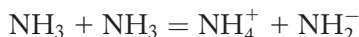
$$\ln K_e(T_2) - \ln K_e(T_1) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Soit $T_1 = 25 \text{ °C} = 298 \text{ K}$, donc $K_e(T_1) = 10^{-14}$

Si $T_2 = 20 \text{ °C} = 293 \text{ K}$ alors $K_e(293\text{K}) = 6,74 \cdot 10^{-15}$ et $\text{pH}_{\text{eau pure, 20 °C}} = 7,1$.

Si $T_2 = 30 \text{ °C} = 303 \text{ K}$ alors $K_e(303\text{K}) = 1,46 \cdot 10^{-14}$ et $\text{pH}_{\text{eau pure, 30 °C}} = 6,9$.

5. L'ammoniac liquide est un solvant qui est le siège d'un équilibre d'autoprotolyse, selon :



Les couples acide-base du solvant sont :



6.a. C'est une théorie électronique qui repose sur l'échange d'un doublet d'électrons entre un donneur et un accepteur lors de l'établissement d'une liaison de covalence dative ;

- un acide est un composé présentant au moins une lacune électronique lui permettant de jouer le rôle d'accepteur ;
- une base est un composé présentant un (ou plusieurs) doublet(s) électronique(s) disponible(s) lui permettant de jouer le rôle de donneur.

Exemple : acide de Lewis $\square \text{BF}_3, \square \text{AlCl}_3$

base de Lewis $|\text{NH}_3, \text{Cl}_2$

réaction $\square \text{BF}_3 + |\text{NH}_3 = \text{BF}_3 - \text{NH}_3$

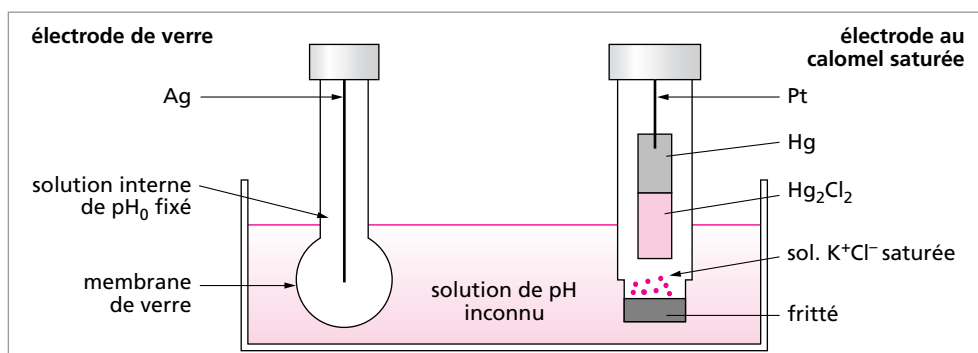
b. L'ammoniac NH_3 possède un doublet électronique sur l'azote lui permettant de former une liaison de covalence dative (base de Lewis) et de capter un proton (base selon Brönsted).

7. La pH-métrie fait partie des techniques de titrage potentiométrique. Le pH-mètre est un millivoltmètre qui mesure la différence de potentiel entre une électrode de verre, indicatrice de pH, et une électrode de référence à potentiel constant, en général l'électrode au calomel saturée. À partir de la d.d.p. mesurée ΔE , le pH-mètre affiche directement le pH de la solution, il existe en effet une relation affine entre la ΔE et le pH :

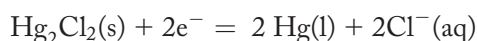
$$\Delta E = A + B \times \text{pH} \quad A \text{ et } B \text{ sont des constantes.}$$

Avant toute utilisation, le pH-mètre doit être standardisé, c'est-à-dire qu'il faut ajuster les valeurs des constantes A et B aux conditions expérimentales. Pour cela on étalonne le pH-mètre en utilisant deux solutions tampons de pH connus ; on immerge les électrodes successivement dans ces deux solutions en réglant la valeur de pH affichée par l'appareil à la valeur des tampons.

Les deux électrodes sont schématisées sur la figure ci-dessous.



La partie active de l'électrode de verre est la paroi fine de composition chimique particulière. Il se crée un potentiel membranaire dû à la différence de pH entre la solution interne de référence et la solution externe étudiée situées de part et d'autre de la paroi. L'électrode de référence au calomel saturée est une électrode rédox de 2^e espèce. Elle met en jeu le couple rédox :

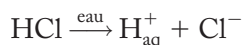


Son potentiel est donné par la loi de Nernst :

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\circ + 0,03 \times \log \frac{1}{[\text{Cl}^-_{\text{sat}}]^2} = 0,25 \text{ V/ENH à } 25^\circ \text{C}$$

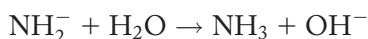
8. Un acide fort dans l'eau est un acide qui réagit totalement avec l'eau en lui cédant son proton. Les acides forts usuels en solution aqueuse sont l'acide chlorhydrique HCl, l'acide nitrique HNO₃ et l'acide sulfurique H₂SO₄ (pour sa première acidité).

Réaction de dissociation totale de l'acide chlorhydrique dans l'eau :



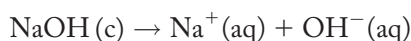
une solution aqueuse d'acide chlorhydrique est par conséquent une solution contenant des ions hydrogène et des ions chlorure exclusivement.

De la même manière, une solution aqueuse de base forte contient une base réagissant totalement avec l'eau. Par exemple l'ion amidure NH₂⁻ se protone totalement en solution aqueuse selon :



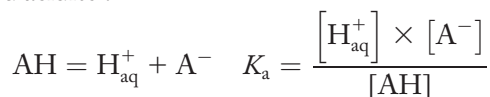
l'ion amidure n'existe pas en solution aqueuse, il est entièrement transformé en ammoniac.

L'hydroxyde de sodium NaOH contient déjà des ions hydroxyde. Sa réaction de dissociation dans l'eau est totale selon :



9. Comme un acide fort réagit entièrement avec l'eau pour se transformer totalement en ions hydrogène H_{aq}⁺, on considère que c'est l'espèce acide la plus forte existant dans l'eau. Tous les acides forts réagissent avec l'eau et se transforment entièrement en ions H_{aq}⁺, leur force se ramène à la force de H_{aq}⁺ : c'est l'effet de nivellement de l'eau. De la même manière, la base la plus forte existant dans l'eau est l'ion hydroxyde. Toutes les bases fortes réagissent totalement avec l'eau et sont transformées entièrement en ions OH⁻. On retrouve l'effet de nivellement par l'eau de la force des bases fortes.

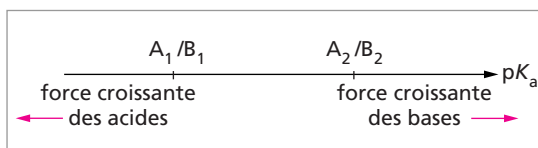
10. Un acide faible, noté AH, réagit avec l'eau selon une réaction équilibrée de constante K_a appelée constante d'acidité :



On définit le pK_a d'un couple acide-base AH/A⁻ : pK_a = -log K_a

Le K_a, ou le pK_a, quantifie l'aptitude d'un acide faible à céder son proton à l'eau. Plus le K_a est faible, ou le pK_a est grand, et moins l'acide sera dissocié selon la réaction précédente. Les valeurs de pK_a permettent de classer les couples acide-bases entre eux, de comparer leur force.

Pour deux couples acide-bases A₁/B₁ et A₂/B₂, si K_{a1} ≫ K_{a2} (ou pK_{a1} < pK_{a2}), alors l'acide A₁ sera plus fort (aptitude plus grande à céder son proton) que l'acide A₂. Ce sera l'inverse pour les deux bases B₁ et B₂.



11.a. Pour des concentrations c_0 suffisantes, on pourra considérer que les ions hydrogène proviennent majoritairement de la dissociation totale de l'acide fort :

	$\text{AH} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_{\text{aq}}^+$		
état initial	c_0	—	—
état final	—	c_0	c_0

On peut négliger les ions hydrogène provenant de l'autoprotolyse de l'eau :

	$\text{H}_2\text{O} = \text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{OH}^-$		
état d'équilibre	(solvant)	$c_0 + \varepsilon$	ε

Il faut alors vérifier $\varepsilon \ll c_0$ c'est-à-dire $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_{\text{aq}}^+]$. Un rapport de 1 pour 10 est suffisant chimiquement, par convention, pour négliger une espèce par rapport à une autre :

$$[\text{OH}^-] \leq \frac{[\text{H}_{\text{aq}}^+]}{10} \text{ or } [\text{OH}^-] \times [\text{H}_{\text{aq}}^+] = K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C} \text{ donc } \frac{K_e}{[\text{H}_{\text{aq}}^+]} \leq \frac{[\text{H}_{\text{aq}}^+]}{10}$$

$$[\text{H}_{\text{aq}}^+]^2 \geq 10 \times K_e \quad \text{pH} \leq 6,5 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Si l'on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau, la concentration des ions hydrogène est égale à c_0 et :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_{\text{aq}}^+] = -\log c_0$$

A.N. Pour $c_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 1,0$: on vérifie $\text{pH} \leq 6,5$.

Pour $c_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,0$: on vérifie $\text{pH} \leq 6,5$.

b. L'équilibre prépondérant pour calculer le pH est l'équilibre de dissociation de l'acide faible :

	$\text{AH} = \text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{A}^-$		
état initial	c_0	—	—
état d'équilibre	$c_0 - h$	h	h

On négligera l'autoprotolyse de l'eau si l'on vérifie la même condition mathématique que pour le cas précédent : $\text{pH} \leq 6,5$. On calcule alors $[\text{H}_{\text{aq}}^+]$ et le pH en utilisant le K_a de l'acide faible :

$$K_a = \frac{[\text{H}_{\text{aq}}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{h^2}{c_0 - h}$$

Soit une équation du second degré à résoudre : $h^2 + K_a \times h - K_a \times c_0 = 0$

Si l'acide est faiblement dissocié, à moins de 10 %, on dit qu'il se comporte alors comme un acide faible :

$$[\text{H}_{\text{aq}}^+] = [\text{A}^-] \leq \frac{1}{10} \times c_0$$

la résolution se simplifie, on néglige b devant c_0 :

$$K_a = \frac{b^2}{c_0} \Rightarrow b = \sqrt{K_a \times c_0}$$

$$\text{et } \text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_a - \log c_0)$$

Validité de la formule précédente : il faut que l'acide soit dissocié à moins de 10 %.

$$\frac{[A^-]}{[AH]} \leq \frac{1}{10} \Rightarrow \text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$$

A.N. Pour $\text{p}K_a = 3,6$ et $c_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$: $\text{pH} = \frac{1}{2} \times (3,6 - \log 10^{-1}) = 2,3$.
On vérifie $\text{pH} \leq 3,6 - 1 = 2,6$ et $\text{pH} \leq 6,5$ donc l'acide est bien dissocié à moins de 10 % et on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau

Pour $\text{p}K_a = 3,6$ et $c_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$: $\text{pH} = \frac{1}{2} \times (3,6 - \log 10^{-4}) = 3,8$.
On ne vérifie pas la condition $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$; il faut résoudre l'équation du second degré $b^2 + K_a \times b - K_a \times c_0 = 0$. On trouve $b = 7,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 4,1$ et on vérifie $\text{pH} \leq 6,5$.

On définit le coefficient d'ionisation de l'acide :

$$\alpha = \frac{\text{quantité d'acide dissociée}}{\text{quantité initiale d'acide introduite}} = \frac{b}{c_0}$$

Pour une concentration initiale $c_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, $\alpha = \frac{10^{-2,3}}{10^{-1}} = 0,050$: l'acide est dissocié à 5 %.

Pour une concentration initiale $c_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\alpha = \frac{7,7 \cdot 10^{-5}}{10^{-4}} = 0,77$: l'acide est dissocié à 77 %.

12.a. Le dosage d'une espèce en solution consiste à déterminer sa concentration.

b. Dosage d'une solution d'acide nitrique HNO_3 , acide fort, par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH , base forte. La réaction de dosage s'écrit :



À l'équivalence l'acide fort dosé et la base forte titrante sont introduits en quantité stœchiométrique :

$$\frac{n_{\text{acide fort}}^{\text{dosé}}}{1} = \frac{n_{\text{base forte}}^{\text{titrante}}}{1} \Rightarrow C_{\text{aF}} \times V_0 = C_{\text{bF}} \times V_{\text{eq}}$$

avec C_{aF} la concentration de l'acide fort, V_0 le volume d'acide fort introduit, C_{bF} la concentration de la base forte.

$$\Rightarrow V_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{aF}} \times V_0}{C_{\text{bF}}} = \frac{10^{-1} \times 20}{10^{-1}} = 20 \text{ cm}^3$$

Pour tracer la courbe de dosage théorique, il faut établir la relation donnant le pH en fonction du volume V d'hydroxyde de sodium versé.

Avant l'équivalence, la quantité d'acide nitrique restant en solution fixe le pH de la solution :

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log \frac{n_{\text{aF}} - n_{\text{bF}}}{V_{\text{total}}} = -\log \frac{C_{\text{aF}} \times V_0 - C_{\text{bF}} \times V_{\text{bF}}}{V_0 + V_{\text{bF}}} \\ &= -\log \frac{10^{-1} \times 20 - 10^{-1} \times V}{20 + V} = -\log \frac{10^{-1} \times (20 - V)}{20 + V}\end{aligned}$$

$$\text{pH} = 1 - \log \frac{20 - V}{20 + V}$$

Après l'équivalence, la soude introduite en excès fixe le pH de la solution :

$$\text{pH} = 14 + \log C_{\text{bF}}^{\text{en excès}} = 14 + \log \frac{n_{\text{bF}} - n_{\text{aF}}}{V_{\text{total}}} = 14 + \log \frac{10^{-1} \times (V - 20)}{20 + V}$$

$$\text{pH} = 13 + \log \frac{V - 20}{20 + V}$$

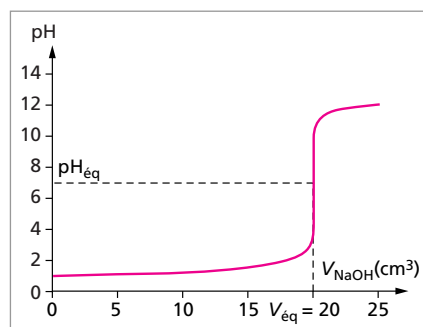
À l'équivalence, la solution est neutre car les seuls ions hydrogène et hydroxyde proviennent de l'autoprotolyse de l'eau qui est l'équilibre prépondérant :

$$\text{pH}_{\text{eq}} = 7,0$$

Tableau de valeurs pour les volumes imposés par l'énoncé :

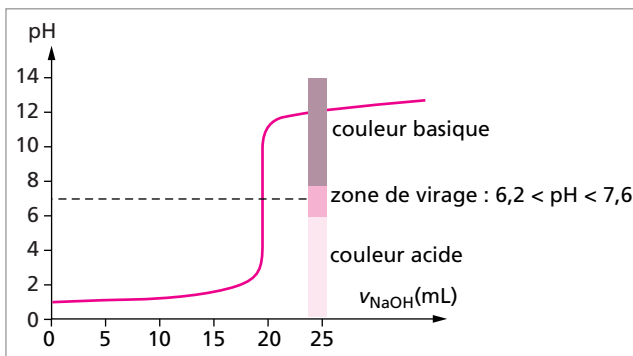
$V \text{ (cm}^3\text{)}$	0	10	19	20	21	25
pH	1,0	1,5	2,6	7,0	11,4	12,0

On obtient la courbe de dosage ci-dessous.



c. On choisit un indicateur coloré de façon à ce que sa zone de virage soit située de part et d'autre du pH à l'équivalence, soit ici $\text{pH}_{\text{eq}} = 7,0$ car on dose un acide fort par une base forte. On choisira le bleu de bromothymol qui a une zone de virage comprise entre 6,2 et 7,6.

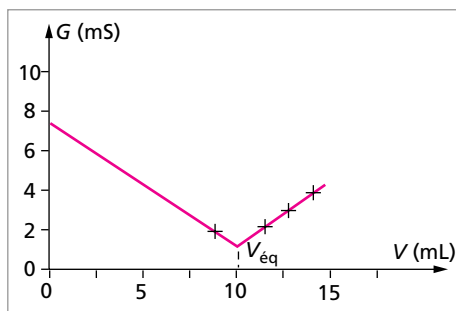
On observe sur la courbe précédente que le saut de pH autour de l'équivalence est très grand. On a ajouté la zone de virage du BBT sur la courbe de dosage et l'on voit qu'il permet de repérer l'équivalence avec une grande précision. Il change de couleur sur une goutte autour du volume équivalent.



d. On trace la courbe de dosage avec les quelques valeurs de conductance fournies par l'énoncé.

Pour expliquer l'allure du graphe, il faut tenir compte de toutes les espèces ioniques qui participent à la mesure de la conductance, et notamment des ions spectateurs NO_3^- et Na^+ introduits par la soude.

La réaction de dosage est encore :



Avant l'équivalence, on substitue dans la solution les ions hydrogène très mobiles par des ions sodium qui le sont beaucoup moins (7 fois moins). On enregistre une forte diminution de la conductance de la solution.

Après l'équivalence, on accumule dans la solution deux espèces ioniques en excès, Na^+ et surtout OH^- très mobiles. La conductance augmente fortement.

On peut tracer deux segments de droite. Leur intersection fournit le volume équivalent du dosage et par suite la concentration de la solution d'acide nitrique dosée.

On lit sur le graphe $V_{\text{eq}} = 10,1 \text{ cm}^3$.

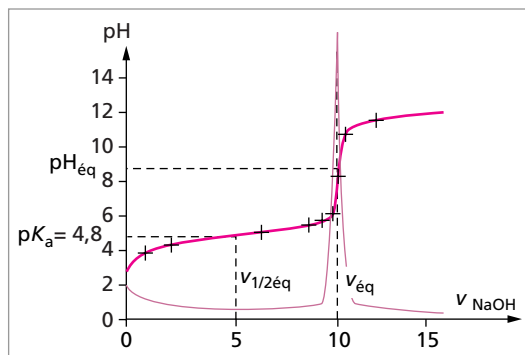
La concentration en acide nitrique est donc :

$$\frac{n_{\text{HNO}_3}^{\text{dosé}}}{1} = \frac{n_{\text{NaOH}}^{\text{ajouté}}}{1} \Rightarrow C_{\text{HNO}_3} \times V_0 = C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{eq}}$$

$$C_{\text{HNO}_3} = \frac{10^{-1} \times 10,1}{10} = 0,101 \text{ mol.L}^{-1}$$

On a dilué la solution d'acide nitrique à doser pour se rapprocher des conditions optimales d'un dosage conductimétrique. Afin d'obtenir des segments de droites, il faut s'affranchir des problèmes de dilution. Pour cela le volume de solution titrante ajoutée doit être négligeable par rapport au volume initial dans le bécher. On peut remarquer que le volume final ajouté étant de 13 cm^3 , le volume initial aurait dû être de 130 cm^3 , alors que l'énoncé en annonce 100.

13.a. On trace la courbe $\text{pH} = f(V)$ sur la figure ci-dessous.



b. Le début de la courbe tangential à l'axe des ordonnées et le pH basique à l'équivalence sont deux caractéristiques des courbes de dosages des acides faibles. Sur la courbe précédente tracée, on lit $\text{pH}_{\text{eq}} = 8,7$; le début est bien tangential à l'axe des ordonnées. Cette courbe correspond bien au dosage d'un acide faible.

c. L'allure de la courbe caractéristique indique que l'acide se comporte comme un acide faible, et la zone avant l'équivalence est la zone tampon située autour du pK_a de l'espèce dosée. La solution contient alors un mélange acide éthanóïque/ion éthanóate et l'on peut calculer le pH avec la relation de Henderson :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Si $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$ alors $\text{pH} = \text{pK}_a$. Les ions éthanóate sont formés par la réaction de dosage : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

On obtient un mélange en proportions égales de l'acide éthanóïque et des ions éthanóate lorsque l'on a transformé la moitié de l'acide éthanóïque initialement présent soit à la demi-équivalence :

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$			
quantités d'espèces introduites	n_0	$n_0/2$	—	solvant
quantités d'espèces restant	$n_0/2$	—	$n_0/2$	solvant

On lit directement sur la courbe à $V_{\text{NaOH}} = \frac{1}{2} \times V_{\text{eq}}$ la valeur du $\text{p}K_a$ de l'espèce dosée.
Sur le graphe précédent, à $V = 5 \text{ mL}$, on lit $\text{pH} = 4,8$.

d. On est obligé d'utiliser la valeur du pH initial pour déterminer la concentration de l'acide éthanóïque dosé, même si la précision sur les valeurs de pH lues entraîne une grande imprécision, supérieure à 10 %, sur les concentrations qui en découlent. On lit à $V_{\text{NaOH}} = 0 \text{ mL}$, $\text{pH} = 2,9$. On a établi précédemment la formule de calcul du pH d'un acide faible ainsi que son domaine de validité :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_a - \log c_0)$$

Dans le cas présent $\text{pH} = 2,9$, donc on vérifie les deux conditions mathématiques validant la formule :

$$\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1 = 4,8 - 1 = 3,8$$

$$\text{pH} \leq 6,5$$

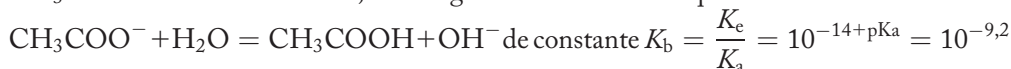
Il vient $c_0 = 10^{\text{p}K_a - 2 \times \text{pH}} = 10^{4,8 - 2 \times 2,9} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

À l'équivalence, tout l'acide éthanóïque est transformé en ion éthanóate qui est l'espèce majoritaire en solution et qui va fixer le pH .

Sa concentration n'est plus égale à c_0 du fait de la dilution par la soude. Calcul de la nouvelle concentration c'_0 : $c'_0 = \frac{c_0 \times v_0}{v_0 + v_{\text{eq}}} = \frac{c_0 \times 10}{20} = \frac{c_0}{2} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Il manque une donnée dans l'énoncé, v_0 le volume initial de solution dosé. On a choisi arbitrairement de le prendre égal à 10 mL.

CH_3COO^- est une base faible, elle réagit avec l'eau selon l'équilibre :



On suppose que cet équilibre est prépondérant par rapport à l'autoprotolyse de l'eau et que les ions éthanóate sont protonés à moins de 10 %, alors :

	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$			
état d'équilibre	$\approx c'_0$	<i>solvant</i>	x	x

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \Rightarrow \frac{K_e}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c'_0} \Rightarrow \frac{K_e \times c'_0}{K_a} = [\text{OH}^-]^2 = \left(\frac{K_e}{[\text{H}_{\text{aq}}^+]} \right)^2$$

$$\Rightarrow [\text{H}_{\text{aq}}^+] = \sqrt{\frac{K_e \times K_a}{c'_0}} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \times (14 + \text{p}K_a + \log c'_0)$$

Cette formule est valable si la base est protonée à moins de 10 %, donc le rapport

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \geq 10$$

$$\Rightarrow \text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$$

et si l'on peut négliger les ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau : $\text{pH} \geq 7,5$

A.N. $\text{pH}_{\text{eq}} = \frac{1}{2} \times (14 + 4,8 + \log 5 \cdot 10^{-2}) = 8,7$. On vérifie $\text{pH} \geq 4,8 + 1$ et $\text{pH} \geq 7,5$: la valeur obtenue est validée.

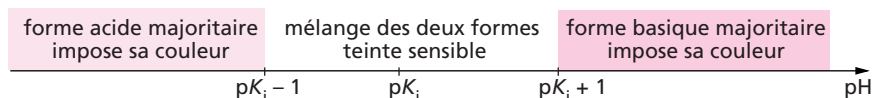
e. Une solution tampon est une solution dont le pH est peu affecté par un ajout modéré d'acide ou de base et par la dilution.

On définit le pouvoir tampon par la relation : $\beta = \left| \frac{dC}{dpH} \right|$.

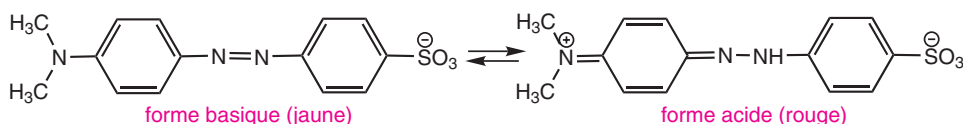
L'allure de la courbe de dosage d'un acide faible avant l'équivalence, avec un pH variant peu autour de la valeur du $\text{p}K_a$ montre qu'un mélange acide faible/base faible conjuguée est une bonne solution tampon. On peut montrer par ailleurs que la courbe n'est pas modifiée par dilution des espèces dosées, contrairement au cas du dosage d'un acide fort, confirmant en cela que le mélange constitué est un tampon à la dilution également.

Le pouvoir tampon d'une solution contenant un mélange acide faible/base faible conjuguée dépend de la concentration de ces espèces et du rapport base/acide. Plus les concentrations sont élevées et plus le rapport est proche de 1, mélange équimolaire acide - base conjuguée, meilleur sera le pouvoir tampon.

14.a. Un indicateur coloré de pH est un composé, couple acide/base faible, dont la forme acide et la forme basique ont des couleurs différentes. Suivant la forme majoritaire en solution, celle-ci imposera sa couleur au milieu. Diagramme de prédominance d'un indicateur coloré :



b. Les formes acides et basiques de l'hélianthine, molécule dérivée de l'azobenzène, sont représentées sur la figure ci-dessous.



La zone de virage d'un indicateur coloré se situe autour de son $\text{p}K_i$. On peut supposer en première approximation, que le $\text{p}K_i$ est au milieu de cette zone :

$$\text{p}K_i = \frac{3,2 + 4,5}{2} = 3,85$$

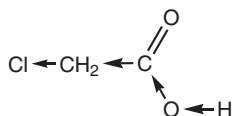
Cela est valable, si les deux couleurs sont de relatives mêmes intensités et dans ce cas la zone de virage est de 2 unité pH. Une zone de virage moins étendue est le signe que l'une des deux teintes est plus intense et la forme correspondante imposera sa couleur avant d'être en quantité 10 fois plus grande que son espèce conjuguée.

Le changement de coloration d'une forme à l'autre est dû à une modification de la conjugaison des doublets π responsable de l'absorption et donc de la couleur observée.

15.a. Acide éthanoïque : $\text{CH}_3\text{-COOH}$ et $\text{p}K_a = 4,8$

Acide monochloroéthanoïque : $\text{Cl-CH}_2\text{-COOH}$ et $\text{p}K_a = 2,8$

La présence du groupement Cl- (chloro) se substituant à un hydrogène modifie les propriétés acides du composé. Cela est attribué à l'effet polaire créé par ce groupement :



effet polaire attracteur qui affaiblit la liaison O-H

L'acide monochloroéthanoïque cède donc plus facilement son proton que l'acide éthanoïque, la valeur de son $\text{p}K_a$ est plus faible. C'est un acide plus fort que l'acide éthanoïque.

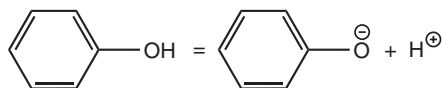
Éthanol : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ et $\text{p}K_a \approx 18$

Phénol : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$ et $\text{p}K_a = 9,8$

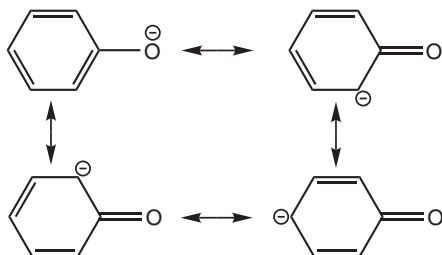
Trinitro-2,4,6 phénol et $\text{p}K_a = 0,4$

L'éthanol est un acide indifférent dans l'eau, il n'a aucune tendance à perdre son proton et sa base conjuguée, l'ion éthanolate est une base forte n'existant pas en solution aqueuse.

Le phénol est un acide faible, en effet sa base conjuguée est stabilisée par effet de résonance :



Formes mésomères de l'ion phénolate :



Pour l'ion trinitro-2,4,6 phénolate, cet effet de résonance se conjugue avec l'effet attracteur des trois groupements nitro en ortho et para. La stabilisation extrême de la base rend le trinitro-2,4,6 phénol, l'acide picrique, presque fort ($\text{p}K_a = 0,4$).

b. Ammoniac : $\text{p}K_a = 9,2$ et $\text{p}K_b = 4,8$

Aniline : $\text{p}K_a = 4,6$ et $\text{p}K_b = 9,4$

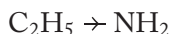
Éthylamine : $\text{p}K_a = 10,8$ et $\text{p}K_b = 3,2$

Classement des bases par forces croissantes (suivant les $\text{p}K_b$ décroissants) :

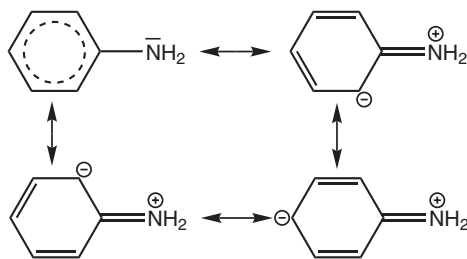


La présence du doublet non liant sur l'azote rend ces trois espèces susceptibles de capter un proton et est donc responsable de leur caractère basique faible.

Si on compare l'ammoniac avec l'éthylamine, la substitution d'un hydrogène par un groupement éthyl $-C_2H_5$ donneur renforce la densité électronique sur l'azote et son caractère basique. Il s'agit donc d'un effet polaire que l'on peut schématiser :



L'aniline est une base beaucoup plus faible que les deux autres ; le doublet non liant de l'azote peut se délocaliser sur le cycle benzénique par effet de résonance, si bien qu'il est moins disponible pour capter un proton.



On peut remarquer que l'effet de résonance a plus de conséquence sur la force des bases ou des acides que l'effet polaire.

2 1.a. La concentration massique X est égale à la masse de H_2SO_4 par litre de solution.

$$X_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{V_{solution}} = \frac{x_{H_2SO_4} \times m_{solution}}{V_{solution}} = x_{H_2SO_4} \times \rho_{solution}$$

avec $x_{H_2SO_4}$ la fraction massique $x_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{m_{H_2SO_4} + m_{H_2O}} = \frac{m_{H_2SO_4}}{m_{solution}}$

A.N. $X_{H_2SO_4} = 0,86 \times 1,78 = 1,53 \text{ kg.dm}^{-3}$.

b. La concentration molaire : $C_{H_2SO_4} = \frac{n_{H_2SO_4}}{V_{solution}} = \frac{\frac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}}}{V_{solution}} = \frac{X_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}}$

A.N. $C_{H_2SO_4} = \frac{1,53}{(2 + 32 + 4 \times 16) \cdot 10^{-3}} = 15,6 \text{ mol.dm}^{-3}$.

c. La quantité de matière d'acide sulfurique est la même dans le volume V_1 de la solution mère prélevé que dans le volume $V_2 = 1 \text{ L}$ de la solution diluée de concentration $C_2 = 6 \text{ mol.L}^{-1}$:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} = \frac{6 \times 1}{15,6} = 0,384 \text{ L}$$

2. Solution d'acide chlorhydrique de concentration c_0 .

L'acide chlorhydrique est un acide fort, entièrement dissocié en solution aqueuse selon :



Les ions H_{aq}^+ en solution proviennent essentiellement de la dissociation de HCl. Cependant quand la concentration c_0 devient trop faible, l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau devient une source non négligeable voir prépondérante d'ions hydrogène.

	$\text{H}_2\text{O} = \text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{OH}^-$		
état d'équilibre	(solvant)	$c_0 + x$	x

On néglige l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau tant que $x \ll c_0$, soit :

$$[\text{OH}^-] \leq \frac{c_0}{10} \approx \frac{[\text{H}_{\text{aq}}^+]}{10} \Rightarrow \frac{K_e}{[\text{H}_{\text{aq}}^+]} \leq \frac{[\text{H}_{\text{aq}}^+]}{10} \Rightarrow [\text{H}_{\text{aq}}^+]^2 \geq 10 \times K_e \quad \text{pH} \leq 6,5 \text{ à } 25^\circ \text{C}$$

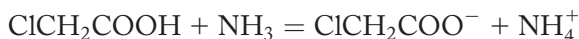
alors $\text{pH} = -\log c_0$

A.N. $c_0 = 10^{-1} \text{ mol.dm}^{-3}$ $\text{pH} = 1$ on vérifie $\text{pH} \leq 6,5$;

$c_0 = 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ $\text{pH} = 4$ on vérifie $\text{pH} \leq 6,5$.

Pour la dernière concentration proposée, $c_0 = 10^{-8} \text{ mol.dm}^{-3}$, les ions hydrogène vont provenir de l'équilibre d'autoprotolyse qui devient prépondérant, en effet $x \gg c_0$ et $[\text{H}_{\text{aq}}^+] \approx [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 7$.

3.a. Le mélange contient un acide faible ClCH_2COOH et une base faible NH_3 . Si l'on compare leurs valeurs de $\text{p}K_a$, on en déduit qu'il y a une réaction quantitative :



$$K = 10^{\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) - \text{p}K_a(\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-)} = 10^{9,25-3,75} = 3,2.10^5$$

	$\text{ClCH}_2\text{COOH} + \text{NH}_3 = \text{ClCH}_2\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$			
concentrations initiales (mol.L^{-1})	0,1	0,05	—	—
concentrations finales (mol.L^{-1})	0,05	ϵ	0,05	0,05

L'ammoniac en défaut devient espèce minoritaire.

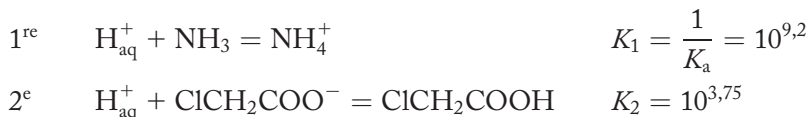
La présence du couple $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ parmi les espèces majoritaires fixent le pH de la solution à la valeur :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{ClCH}_2\text{COO}^-]}{[\text{ClCH}_2\text{COOH}]} = 3,75 + \log \frac{0,05}{0,05} = 3,75$$

soit une concentration en ions hydrogène : $[\text{H}_{\text{aq}}^+] = 10^{-3,75} = 1,8.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ largement minoritaire par rapport aux trois espèces majoritaires en solution.

$$\text{pH} = 3,75$$

b. Le mélange contient de l'acide chlorhydrique, acide fort, et deux bases faibles, l'ion monochloroacétate et l'ammoniac. On a deux réactions successives possibles :



Pour ces réactions quantitatives :

	$\text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+$		
concentrations initiales (mol.L ⁻¹)	0,05	0,1	—
concentrations finales (mol.L ⁻¹)	ε	0,05	0,05

Il ne reste plus d'acide fort pour réagir avec la deuxième base faible, le mélange obtenu est stable. Il reste en solution trois espèces majoritaires : NH_3 , NH_4^+ et $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$. La présence d'un couple acide/base faible conjugué tamponne la solution à un pH donné par la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9,25 + \log \frac{0,05}{0,05} = 9,25$$

On vérifie que les ions hydrogène et surtout hydroxyde sont minoritaires :

$$[\text{H}_{\text{aq}}^+] = 10^{-9,25} = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{OH}^-] = 10^{9,25-14} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9,25$$

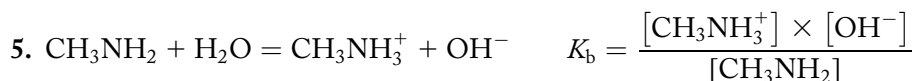
4.a. Réaction de titrage : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

à l'équivalence : $n_{\text{OH}^-}^{\text{ajouté}} = n_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{initial}}$

$$\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}]_i = \frac{C_{\text{soude}} \times V_{\text{éq}}}{V_i} = \frac{1,00 \cdot 10^{-1} \times 13,4}{10,0} = 0,134 \text{ mol.L}^{-1}$$

b. La forme acide de la phénolphthaléine est incolore, sa forme basique est rose (fuchsia).

c. À l'équivalence, l'acide éthanoïque a été transformé en totalité en ion éthanoate. Cette dernière espèce, majoritaire en solution fixe le pH. Comme c'est une base faible, ce pH sera légèrement basique donc dans la zone de virage de la phénolphthaléine, comprise entre 8 et 10.



pour une concentration initiale $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, la méthylamine est ionisée à 22,4 % :

$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = [\text{OH}^-] = \frac{22,4}{100} \times c_0 \quad \text{et} \quad [\text{CH}_3\text{NH}_2] = \frac{77,6}{100} \times c_0$$

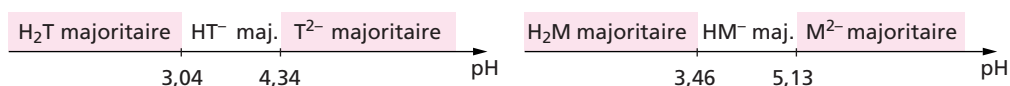
Calcul du K_a :

$$\frac{K_e}{K_a} = \frac{(0,224 \times c_0)^2}{0,776 \times c_0} \Rightarrow K_a = \frac{K_e \times 0,776}{0,224^2 \times c_0} = 1,55 \cdot 10^{-11}$$

soit $pK_a = 10,8$

6. La molécule de solvant protonée sert à définir le pH, donc dans l'acétate d'hydrogène :
 $pH = -\log_{10} (\text{CH}_3\text{COOH}_2^+)$

3 1. Diagramme de prédominance des espèces de l'acide tartrique, noté H_2T , et de l'acide malique, noté H_2M :



La concentration totale en acide tartrique : $C_1 = \frac{2,21}{150} = 1,47 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

La concentration totale en acide malique : $C_2 = \frac{3,01}{134} = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Les différentes espèces présentes en solution sont : H_2T , HT^- , T^{2-} , H_2M , HM^- , M^{2-} , H_{aq}^+ et OH^- .

Connaissant la valeur du pH, il vient : $[\text{H}_{\text{aq}}^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{OH}^-] = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$

Pour déterminer les concentrations des espèces de l'acide tartrique, il faut résoudre le système :

$$\begin{cases} C_1 = [\text{H}_2\text{T}] + [\text{HT}^-] + [\text{T}^{2-}] \\ K_{a1} = \frac{[\text{H}_{\text{aq}}^+] \times [\text{HT}^-]}{[\text{H}_2\text{T}]} \\ K_{a2} = \frac{[\text{H}_{\text{aq}}^+] \times [\text{T}^{2-}]}{[\text{HT}^-]} \end{cases}$$

La valeur du pH = 3 permet de considérer que l'espèce T^{2-} est minoritaire. On la néglige dans une première étude ; le système se simplifie :

$$\begin{cases} C_1 = [\text{H}_2\text{T}] + [\text{HT}^-] \\ K_{a1} = \frac{[\text{H}_{\text{aq}}^+] \times [\text{HT}^-]}{[\text{H}_2\text{T}]} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} [\text{H}_2\text{T}] = \frac{C_1 \times [\text{H}_{\text{aq}}^+]}{[\text{H}_{\text{aq}}^+] + K_{a1}} \\ [\text{HT}^-] = \frac{K_{a1} \times C_1}{[\text{H}_{\text{aq}}^+] + K_{a1}} \end{cases}$$

A.N. $\begin{cases} [\text{H}_2\text{T}] = 7,69 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{HT}^-] = 7,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$

On calcule la concentration de l'espèce négligée en utilisant K_{a2} :

$$[T^{2-}] = \frac{K_{a2} \times [HT^-]}{[H_{aq}^+]} = 0,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

L'espèce est bien minoritaire par rapport aux deux autres, la concentration est plus de 10 fois plus faible.

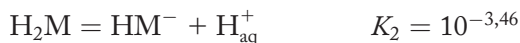
Pour l'acide malique, on trouve les concentrations :

$$\begin{cases} [H_2M] = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ [HM^-] = 5,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

en vérifiant que M^{2-} est minoritaire : $[M^{2-}] = \frac{K_{a2} \times [HM^-]}{[H_{aq}^+]} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

2. Les espèces majoritaires en solution sont H_2T et H_2M d'après les diagrammes de prédominance tracés à la question précédente. On considère qu'une espèce est majoritaire dans sa zone de prédominance.

Les équilibres pouvant intervenir sont :



Le pH de la solution est cependant trop proche de la première acidité de H_2T pour négliger HT^- , ce qui a été confirmé par le calcul de la composition de la solution à la question précédente, idem pour l'acide malique H_2M . On va donc considérer un nouvel équilibre :



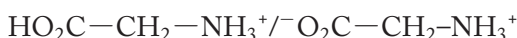
3. Les expressions des trois constantes d'équilibre sont :

$$K_1 = \frac{[HT^-] \times [H_{aq}^+]}{[H_2T]}; \quad K_2 = \frac{[HM^-] \times [H_{aq}^+]}{[H_2M]}; \quad K_3 = \frac{[HM^-] \times [H_2T]}{[H_2M] \times [HT^-]}$$

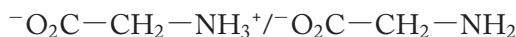
4 1. Un ampholyte est une espèce pouvant se comporter soit comme un acide en cédant un proton, ou soit comme une base en captant un proton. L'ion hydrogénosulfite HSO_3^- est aussi un ampholyte. Il peut céder ou capter un proton selon les deux équilibres :



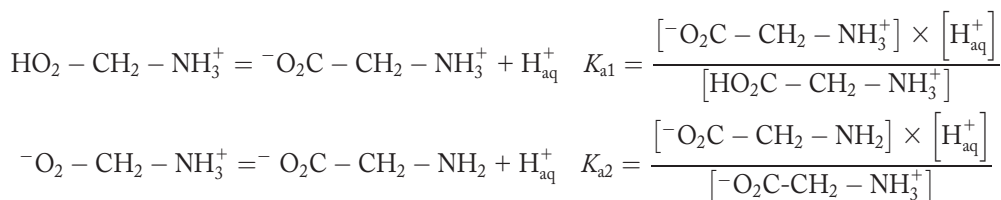
2. Les deux couples de l'amphion sont :



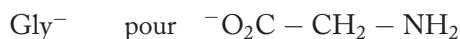
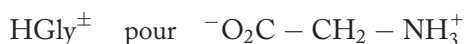
et



3.a. La glycine comporte une fonction acide carboxylique et une fonction amine. On attribue sans ambiguïté la première acidité correspondant au pK_a le plus faible à la fonction acide carboxylique, et la deuxième acidité à la fonction amine sous sa forme ammonium.



On simplifie les équations en écrivant :



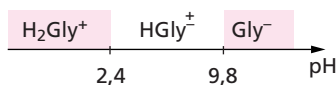
Avec cette convention d'écriture, on indique les charges présentes sur l'espèce et les protons disponibles.

Il vient :

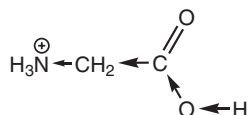
$$K_{a1} = \frac{[\text{HGly}^\pm] \times [\text{H}_{\text{aq}}^+]}{[\text{H}_2\text{Gly}^+]} \quad pK_{a1} = \text{pH} - \log \frac{[\text{HGly}^\pm]}{[\text{H}_2\text{Gly}^+]} \quad (\text{R1})$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{Gly}^-] \times [\text{H}_{\text{aq}}^+]}{[\text{HGly}^\pm]} \quad pK_{a2} = \text{pH} - \log \frac{[\text{Gly}^-]}{[\text{HGly}^\pm]} \quad (\text{R2})$$

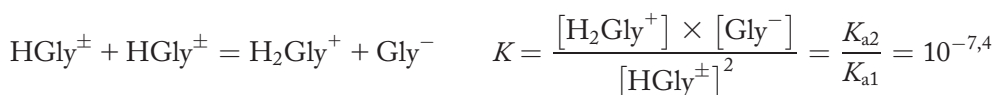
b.



c. $pK_a(\text{H}_2\text{Gly}^+/\text{HGly}^\pm) = 2,4 < pK_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,8$. Cela signifie que H_2Gly^+ est un acide plus fort que $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Il aura plus tendance à céder son proton. On attribue cette différence d'acidité à l'effet polaire attracteur du groupement $-\text{NH}_3^+$ qui affaiblit la liaison $\text{O}-\text{H}$:



4.a. Réaction d'autoprotolyse de l'amphion :



b. Une solution contenant de la glycine sous forme d'amphion fait intervenir trois équilibres :



La plupart du temps, on considère le premier équilibre comme prépondérant car sa constante est supérieure aux deux autres. Si cette équilibre est la R.P., pour une solution de glycine à la concentration c_0

	$2\text{HGly}^{\pm} = \text{H}_2\text{Gly}^+ + \text{Gly}^-$		
état d'équilibre	$c_0 - 2x$	x	x

Comme $K_1 \ll 1$, on considère que l'équilibre est très peu déplacé vers la droite. On néglige $2x$ devant c_0 : $2x \ll c_0$

Il vient $[\text{HGly}^{\pm}] \approx c_0$, et $[\text{H}_2\text{Gly}^+] = [\text{Gly}^-]$. En combinant les relations R1 et R2 établies à la question 3.a. :

$$\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} = 2 \times \text{pH} - \log \frac{[\text{HGly}^{\pm}]}{[\text{H}_2\text{Gly}^+]} \times \frac{[\text{Gly}^-]}{[\text{HGly}^{\pm}]} = 2 \times \text{pH}$$

on retrouve la formule de calcul du pH d'une solution contenant un ampholyte :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

A.N. $\text{pH} = \frac{1}{2} \times (2,4 + 9,8) = 6,1$.

Il faut vérifier la validité de la valeur de pH trouvée, et que l'équilibre (1) est bien la R.P. Calculons les valeurs des concentrations des deux produits de cet équilibre :

$$K_1 = \frac{x^2}{c_0^2} \Rightarrow x = \sqrt{K_1} \times c_0 = \sqrt{10^{-7,4}} \times 10^{-2} = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

On vérifie bien que l'équilibre est très peu déplacé vers la droite et que $2x \ll c_0$.

Calculons les concentrations des ions hydrogène et hydroxyde produits des équilibres (2) et (3).

$$\begin{aligned} [\text{H}_{\text{aq}}^+] &= 10^{-\text{pH}} = 10^{-6,1} = 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{OH}^-] &= 10^{\text{pH}-14} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

Les ions hydrogène ne sont pas négligeables devant les espèces conjuguées de l'amphion. On ne peut pas négliger l'équilibre (2), car sa constante, certes plus faible que K_1 , est assez proche ; et surtout la concentration de l'amphion est faible ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) ; avec une concentration 10 fois plus grande, l'approximation était vérifiée.

Il faut reprendre l'étude en tenant compte simultanément des équilibres (1) et (2) dans le bilan des concentrations :

	HGly [±]	H ₂ Gly ⁺	Gly ⁻	H _{aq} ⁺
état initial	c ₀	—	—	—
équilibre 1	-2x ₁	+x ₁	+x ₁	
équilibre 2	-x ₂		+x ₂	+x ₂
bilan	c ₀ - 2x ₁ - x ₂	+x ₁	+x ₁ + x ₂	+x ₂

On suppose encore que l'avancement des deux équilibres est négligeable devant la concentration initiale de l'amphion : $2x_1 + x_2 \ll c_0$. Il faut résoudre le système :

$$\begin{cases} K_1 = \frac{x_1 \times (x_1 + x_2)}{c_0^2} \\ K_2 = \frac{(x_1 + x_2) \times x_2}{c_0} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_1 = \frac{c_0 \times K_1}{K_2} \times x_2 \\ x_2 = \sqrt{\frac{K_2 \times c_0}{1 + \frac{c_0 \times K_1}{K_2}}} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_2 = 6,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \\ x_1 = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

on vérifie que les avancements des deux équilibres sont négligeables, et on en déduit la valeur du pH :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_{\text{aq}}^+] = -\log x_2 \Rightarrow \text{pH} = 6,2$$

Remarque : on retrouve quasiment la même valeur qu'en utilisant la formule d'un ampholyte ! Mais les approximations permettant la résolution sont maintenant valables.

5.a. Sur la figure a, on observe un premier saut de pH bien visible à $v_1 = 1 \text{ mL}$. On l'attribue au dosage de la 1^{re} acidité. On devine un deuxième saut vers le double de v_1 , soit vers 2 mL. La courbe de dosage indique que la première acidité est moyenne, le début n'étant pas tangentiel à l'axe des ordonnées. On a donc en solution un mélange de H⁺_{aq}, H₂Gly⁺ et HGly[±].

Au cours de la première partie du dosage, la proportion de H₂Gly⁺ diminue et celle de HGly[±] augmente.

Sur la courbe de % des trois espèces (figure b), il existe bien deux formes, la forme B dont le % diminue et la forme C dont le % augmente.

On peut donc identifier : la forme B = H₂Gly⁺ ; la forme C = HGly[±]. À $v_1 = 1 \text{ mL}$, la forme B n'apparaît plus. La glycine est entièrement sous la forme C, l'amphion. La deuxième partie de la courbe après la première équivalence, entre 1 et 2 mL, correspond au dosage de la deuxième acidité. La forme C diminue jusqu'à l'équivalence, et la nouvelle forme A apparaît à partir de 1 mL. On identifie la forme A comme l'espèce Gly⁻.

b. On effectue le dosage à l'aide d'un pH-mètre auquel sont reliées une électrode de verre, indicatrice de pH, et une électrode de référence. Le pH-mètre est étalonné avant utilisation.

La solution à doser est introduite dans un bécher avec un barreau magnétique pour homogénéisation. Le tout est posé sur un agitateur magnétique. L'espèce titrante est dans

une burette afin de réaliser des ajouts précis. L'ensemble du montage est placé sur un statif comportant un porte-burette et un porte-électrodes.

c. À la première équivalence, la quantité de soude ajoutée est égale à la quantité initiale théoriquement introduite de chlorhydrate de glycine :

$$n_{\text{NaOH}}^{\text{ajouté}} = n_{\text{H}_2\text{Gly}^+}^{\text{initial}}$$

$$\text{soit un volume équivalent } v_{\text{éq1}} = \frac{c_0 \times v_0}{c} = \frac{0,010 \times 10,0}{0,10} = 1,0 \text{ mL.}$$

d. En utilisant la méthode des tangentes, on repère le point équivalent. On lit $\text{pH}_{\text{éq}}$ légèrement supérieur à 6 donc en accord avec le calcul de la question 4.b). La valeur lue est relativement imprécise à cause du grand saut de pH à l'équivalence. Cela permet par contre de repérer avec précision la valeur du volume équivalent, but réel du dosage afin de calculer la concentration de l'espèce dosée.

e. L'espèce dosée H_2Gly^+ est un diacide de $\text{p}K_{\text{a}}$ respectifs 2,4 et 9,8. L'écart entre les deux $\text{p}K_{\text{a}}$ est bien supérieur à 4, donc les deux acidités peuvent être dosées séparément. La valeur relativement élevée du deuxième $\text{p}K_{\text{a}}$, et en conséquence la position de la zone tampon avant cette équivalence trop haute en pH rend la visibilité du second saut assez problématique. C'est une des limitations de la pH-métrie en tant que technique de dosage : les acides faibles ayant un $\text{p}K_{\text{a}}$ trop grand donne une courbe de dosage avec un saut de pH peu visible et donc non exploitable pour déterminer avec précision le volume équivalent.

f. On lit sur la courbe b le volume de soude pour lequel l'espèce B et l'espèce C sont en % égaux. Les courbes de répartitions se coupent à $v_{\text{OH}^-} = 0,09 \text{ mL}$. En ce point on a l'égalité :

$$[\text{H}_2\text{Gly}^+] = [\text{HGly}^\pm] \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{a1}}.$$

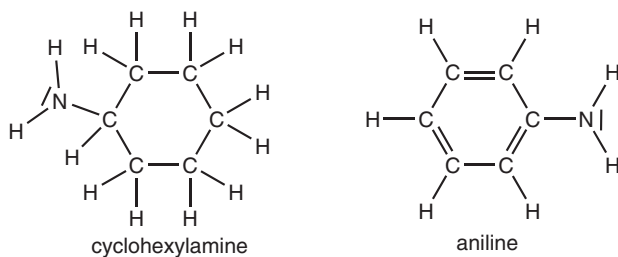
Cela se produit avant la demi-équivalence qui se situe à $v_{\text{OH}^-} = 1/2 V_{\text{éq1}} = 0,5 \text{ mL}$. On a déjà remarqué que la courbe n'était pas caractéristique du dosage d'un acide faible. La première acidité est dissociée à 47 % au départ du dosage d'après la figure b, à cause de la faible valeur de $\text{p}K_{\text{a1}} = 2,4$ et de la concentration $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Au contraire pour un acide faible de $\text{p}K_{\text{a}} = 4,8$ comme CH_3COOH , la courbe de dosage présente toutes les caractéristiques du dosage d'un acide faible. On lit $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}$ à la demi-équivalence, soit pour un volume de soude ajouté de 0,5 mL.

g. On choisit l'indicateur coloré de sorte que sa zone de virage entoure le $\text{pH}_{\text{éq}}$. Pour la première équivalence avec $\text{pH} = 6,2$, on choisira parmi les indicateurs colorés proposés le bleu de bromothymol (zone de virage 6,0-7,6) ou le para-nitrophénol (zone de virage 5,4-6,6).

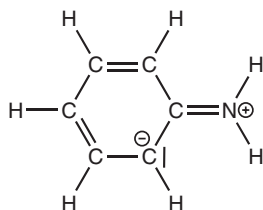
La deuxième équivalence n'est pas repérable en utilisant un indicateur coloré.

On rappelle que l'indicateur coloré étant une espèce acido-basique, il doit être introduit en faible quantité pour ne pas fausser le dosage.

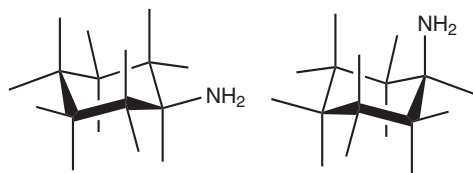
5 1.a. Représentation de Lewis



b. Le doublet sur l'azote peut se délocaliser sur le cycle pour donner plusieurs formes mésomères, par exemple :



c. Le cycle à 6 carbone de la cyclohexylamine est représenté en forme chaise, conformation la plus stable, le groupement amine pouvant être en position axiale ou équatoriale, soit les deux conformères :



L'encombrement stérique moindre en position équatoriale rend le conformère de gauche plus stable.

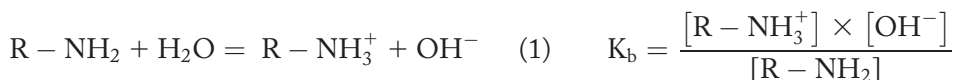
2.a. Parmi les deux couples proposés, au couple ayant le pK_a le plus grand correspond l'acide le plus faible et la base la plus forte.

$$pK_a(C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2) = 4,6 < pK_a(C_6H_{11}NH_3^+/C_6H_{11}NH_2) = 10,7$$

La cyclohexylamine est donc une base plus forte que l'aniline.

b. On justifie la grande différence de basicité par la possibilité de délocalisation du doublet de l'azote de l'aniline sur le cycle aromatique (voir la forme mésomère dessinée à la question 1.b). Cet effet de résonance rend le doublet beaucoup moins disponible pour capter un proton, moindre densité électronique sur l'azote, et l'aniline est une base bien plus faible que les autres amines usuelles.

c. Les deux espèces sont des bases faibles, elles réagissent avec l'eau selon l'équilibre :



les ions hydroxydes peuvent également provenir de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau :



La réaction de protonation sera prépondérante si on peut négliger les ions OH^- provenant du deuxième équilibre. Comme il se forme autant de OH^- que de H_{aq}^+ dans cet équilibre, il faut donc que les ions H_{aq}^+ soient négligeables devant les ions OH^- provenant majoritairement du 1^{er} équilibre :

$$[\text{H}_{\text{aq}}^+] \leq \frac{[\text{OH}^-]}{10} \Rightarrow [\text{H}_{\text{aq}}^+] \leq \frac{K_e}{10 \times [\text{H}_{\text{aq}}^+]} \Rightarrow [\text{H}_{\text{aq}}^+] \leq \sqrt{\frac{K_e}{10}} \Rightarrow \text{pH} \geq 7,5$$

On considère que l'équilibre (1) est la R.P. :

	$\text{R} - \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{R} - \text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$			
état d'équilibre	$c_0 - x$	<i>solvant</i>	x	x

Il faut résoudre :
$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_0 - [\text{OH}^-]} \quad (\text{R})$$

Si on suppose que la base est protonée à moins de 10 %, on néglige OH^- et $\text{R} - \text{NH}_3^+$ devant $\text{R} - \text{NH}_2$, il faudra vérifier la condition :

$$\frac{[\text{R} - \text{NH}_3^+]}{[\text{R} - \text{NH}_2]} \leq \frac{1}{10} \Rightarrow \text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$$

alors la relation (R) se simplifie :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_0} \Rightarrow \frac{K_e}{K_a} = \frac{\left(\frac{K_e}{[\text{H}_{\text{aq}}^+]}\right)^2}{c_0} \Rightarrow [\text{H}_{\text{aq}}^+] = \sqrt{\frac{K_e \times K_a}{c_0}} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \times (14 + \text{p}K_a + \log c_0)$$

A.N. Pour l'aniline, $\text{p}K_a = 4,6$ et $c_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times (14 + 4,6 + \log 0,01) = 8,3$$

on vérifie $\text{pH} \geq 7,5$ et $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1 = 5,6$.

Pour la cyclohexylamine, $\text{p}K_a = 10,7$ et $c_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times (14 + 10,7 + \log 0,01) = 11,4$$

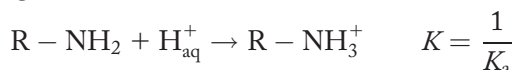
on vérifie $\text{pH} \geq 7,5$ mais pas $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1 = 11,7$. Il faut donc revenir à la résolution de l'équation (R) du second degré

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b \times [\text{OH}^-] - K_b \times c_0 = 0$$

$$\Rightarrow \text{solution acceptable } [\text{OH}^-] = \frac{K_b}{2} \times \left(\sqrt{1 + \frac{4 \times c_0}{K_b}} - 1 \right)$$

on trouve $[\text{OH}^-] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 11,3$. On vérifie $\text{pH} \geq 7,5$, donc le résultat est validé.

3.a. Réaction de dosage :



b. On définit l'avancement d'une réaction comme la variation du nombre de moles rapportée au coefficient stœchiométrique dans l'équation : $\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$

Les coefficient stœchiométriques de la réaction de dosage étant tous égaux à 1, l'avancement de la réaction de dosage peut être défini comme la quantité d'acide chlorhydrique introduite et qui a été consommée, comme la quantité de base qui a disparu ou comme la quantité d'ammonium qui est apparu.

c. L'équivalence d'un dosage correspond à l'avancement maximal de la réaction mis en jeu.

Les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques et ont réagi entièrement.

À l'équivalence du dosage : $\frac{n_{\text{HCl}}^{\text{ajouté}}}{1} = \frac{n_{\text{RNH}_2}^{\text{initial}}}{1}$

$$V_e \times C_{\text{HCl}} = C_{\text{RNH}_2} \times V_{\text{RNH}_2} \Rightarrow V_e = \frac{0,050 \times 50,0}{0,100} = 25 \text{ cm}^3$$

l'avancement est égal à : $\xi_e = \frac{n_{\text{RNH}_2}^{\text{initial}}}{1} = 0,050 \times 50,0 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

4.a. On utilise une électrode de verre indicatrice de pH et une électrode de référence à potentiel fixe.

Le pH-mètre mesure la d.d.p. entre les deux électrodes et, suite à son étalonnage, affiche le pH mesuré.

b. Il faut étalonner le pH-mètre pour transformer la d.d.p. mesurée en pH affiché. Il existe une relation affine entre les deux grandeurs : $\text{pH} = A \times \Delta E + B$

L'opération d'étalonnage consiste à ajuster les constantes A et B aux conditions opératoires.

c. Calcul de points particuliers du dosage.

Pour $V_a = 0$: la solution initialement contient la base faible à la concentration $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$.

Nous utilisons la formule démontrée à la question 2.c :

– pour l'aniline $\text{pH} = \frac{1}{2} \times (14 + 4,6 + \log 0,05) = 8,6$, on vérifie $\text{pH} \geq 7,5$ et $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$

– pour la cyclohexylamine $\text{pH} = \frac{1}{2} \times (14 + 10,7 + \log 0,05) = 11,7$, on vérifie $\text{pH} \geq 7,5$ et $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$

Pour $V_a = 1/2 V_e$: à la demi-équivalence, la moitié de la base faible a été transformée en son acide conjugué :

$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

Pour $V_a = V_e$: la base dosée a été entièrement transformée en son acide faible conjugué.

Le pH de la solution est donné par la relation : $\text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_a - \log c)$

Validité de la relation : $\text{pH} \leq 6,5$ pour négliger l'autoprotolyse de l'eau et $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$ pour négliger sa dissociation.

– Pour l'aniline $\text{pH} = \frac{1}{2} \times \left(4,6 - \log \frac{0,05 \times 50}{50 + 25} \right) = 3,0$, on vérifie $\text{pH} \leq 6,5$ et $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1 = 3,6$.

– Pour la cyclohexylamine $\text{pH} = \frac{1}{2} \times \left(10,7 - \log \frac{0,05 \times 50}{50 + 25} \right) = 6,1$, $\text{pH} \leq 6,5$ et $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1 = 9,7$.

Remarque : on tient compte de la dilution due à l'ajout d'acide pour calculer la concentration dans la formule de pH.

Pour $V_a = 2V_e$: l'acide chlorhydrique en excès fixe le pH de la solution :

$$\text{pH} = -\log C_{\text{HCl, excès}}$$

Formule valable tant que $\text{pH} \leq 6,5$.

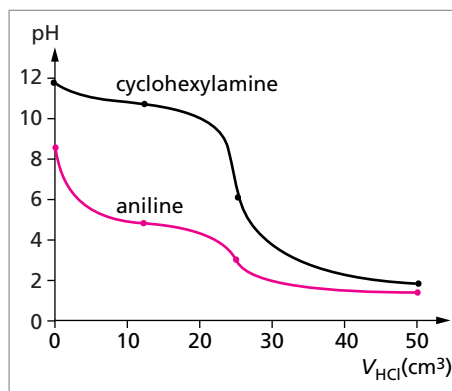
Pour les deux dosages la valeur est la même :

$$\text{pH} = -\log \frac{C_{\text{HCl}} \times V_e}{V_0 + 2 \times V_e} = -\log \frac{0,100 \times 25}{50 + 2 \times 25} = 1,6$$

On vérifie $\text{pH} \leq 6,5$.

d. Les deux courbes de dosages sont superposées sur le graphe ci-contre.

Le saut de pH est utilisable pour la cyclohexylamine, donc on pourra déterminer le volume équivalent et la concentration de l'espèce dosée avec précision. Pour l'aniline, le saut de pH est insuffisant pour pouvoir utiliser la courbe à la détermination précise du volume équivalent. La pH-métrie n'est pas adaptée dans ce cas.



5.a. Un conductimètre est un ohmmètre qui mesure la conductance de la solution entre les deux plaques d'une cellule de conductivité. La conductance est liée à la présence d'espèces ioniques en solution. On peut ainsi suivre leur apparition ou disparition au cours d'un dosage.

b. La tension aux bornes de la cellule est alternative, à fréquence élevée, pour éviter l'accumulation d'espèces sur les plaques entraînant leur polarisation et une possible électrolyse de la solution.

c. L'ajout d'eau à la solution au début du dosage permet de s'affranchir d'éventuels problèmes de dilution. Si dès le départ le volume contenu dans le bécher est important, plus de 10 fois supérieur au volume qui sera versé pour le dosage, le tracé du graphe sera réalisé dans de bonnes conditions. On obtient des portions de droites sur l'ensemble du graphe. Le volume d'eau n'est pas mesuré avec précision puisqu'il ne sera pas pris en compte lors du calcul de l'équivalence. On n'utilise que le volume d'aniline qui lui doit être le plus précis possible, donc prélevé à l'aide d'une verrerie jaugée.

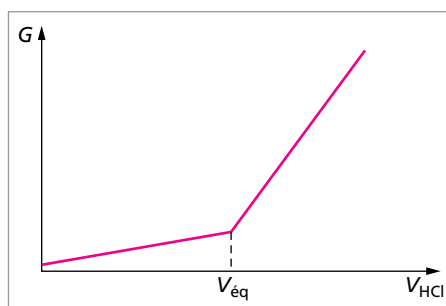
d. La réaction de dosage est : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_{\text{aq}}^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$

On distingue deux parties au cours du dosage :

– avant l'équivalence, l'ajout d'acide chlorhydrique entraîne la transformation de l'aniline, espèce neutre, en ion $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$, espèce ionique cependant peu mobile ; il va de plus s'accumuler des ions chlorure spectateurs dans le milieu. La conductance de la solution augmente ;

– après l'équivalence, les espèces de l'acide chlorhydrique introduit en excès vont s'accumuler dans le milieu réactionnel, toujours les ions chlorure et surtout les ions hydrogène très mobiles. La conductance augmente beaucoup plus vite.

On obtient deux droites de pentes positives avant et après l'équivalence, la droite après l'équivalence étant beaucoup plus pentue. La différence de pente est égale à la différence de conductivité entre H_{aq}^+ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$. L'allure de la courbe de dosage est schématisée sur la figure ci-dessus.



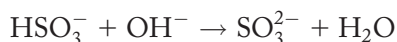
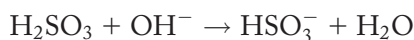
6. On a regroupé dans un tableau comparatif les principaux avantages et limites des deux techniques de dosages :

	pH-métrie	conductimétrie
avantages	<ul style="list-style-type: none"> – méthode précise – permet d'identifier les espèces présentes, en apportant d'autres informations en plus de V_{eq} – lecture du $\text{p}K_a$ 	<ul style="list-style-type: none"> – méthode rapide – elle s'applique aussi pour les solutions diluées – utilisable même en cas de $\text{p}K_a$ élevé
inconvénients ou limitations	<ul style="list-style-type: none"> – lenteur, on peut cependant y remédier en automatisant (informatique) – le saut de pH n'est pas toujours visible (dépend du $\text{p}K_a$) – les erreurs dues à l'électrode de verre 	<ul style="list-style-type: none"> – ne permet pas d'identifier les espèces, car pas d'accès au $\text{p}K_a$ – moins précis que la pH-métrie – les problèmes de dilution

6 1.a. Le pH-mètre mesure la d.d.p. entre deux électrodes :

- une électrode de verre dont le potentiel dépend de la concentration en ions hydrogène
- une électrode de référence de potentiel constant, usuellement l'électrode au calomel saturé.

b. Réactions de dosage :



On dose successivement les deux acidités de l'acide sulfureux, de pK_a respectifs 2,0 et 7,2.

Données relative au dosage

pour l'espèce dosée : $c_a = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$; $v_a = 10,0 \text{ cm}^3$

pour l'espèce dosante : $c_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

Calcul des volumes équivalents :

à la première équivalence $n_{\text{OH}^-}^{\text{ajouté}} = n_{\text{H}_2\text{SO}_3}^{\text{initial}} \Rightarrow v_{\text{eq1}} = \frac{c_a \times v_a}{c_b} = 5,0 \text{ cm}^3$

comme on dose un diacide, le volume de la deuxième équivalence est le double du premier.

Calcul du pH à $v = 0,0 \text{ cm}^3$

On dispose d'une solution d'acide sulfureux à $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ de $pK_a = 2,0$

On peut émettre l'hypothèse que l'acide est dissocié à plus de 10 %. On considère la R.P.

	$\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{HSO}_3^- + \text{H}_{\text{aq}}^+$		
À l'équilibre	$c_a - b$	b	b

Il faut résoudre l'équation du second degré : $K_a = \frac{b^2}{c_a - b} \Rightarrow b^2 + K_a \times b - K_a \times c_a = 0$

On obtient $b = 1,79 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et **pH = 1,75**

On vérifie que l'on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau car $\text{pH} \leq 6,5$.

Remarque : l'acidité étant moyenne, la première réaction de dosage doit plutôt être écrite comme :



Calcul du pH à $v = 2,5 \text{ cm}^3$

L'ajout d'hydroxyde de sodium à modifier le milieu réactionnel. Les espèces majoritaires présentes après réaction sont :

	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$			
état initial (mol)	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	—	<i>solvant</i>
état final (mol)	$2,5 \cdot 10^{-4}$	—	$2,5 \cdot 10^{-4}$	<i>solvant</i>

Le mélange contient donc les deux espèces H_2SO_3 et HSO_3^- à la concentration :

$$c = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{(10 + 2,5) \cdot 10^{-3}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

C'est toujours l'équilibre de dissociation de H_2SO_3 qui est la R.P. :

	H_2SO_3	$=$	HSO_3^-	$+$	H_{aq}^+
À l'équilibre	$0,02 - b$		$0,02 + b$		b

Il faut résoudre l'équation du second degré : $K_a = \frac{b \times (0,02 + b)}{0,02 - b}$

On obtient : $b = 5,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et **pH = 2,25**

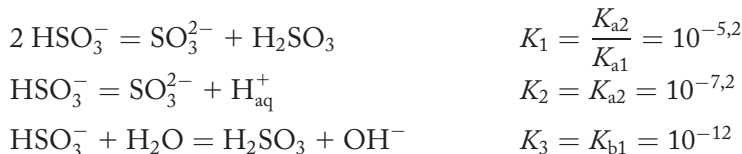
On vérifie que l'on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau car $\text{pH} \leq 6,5$.

Calcul du pH à $v = 5,0 \text{ cm}^3$

C'est la première équivalence, l'espèce majoritaire en solution est le produit de la réaction de dosage : HSO_3^- . C'est une espèce amphotère. Sa concentration est

$$c = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{(10 + 5) \cdot 10^{-3}} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Elle intervient dans trois équilibres :



On considère les deux premiers équilibres comme R.P. simultanées ; ils sont par ailleurs peu déplacés vers la droite. Bilan de l'avancement des deux équilibres :

	HSO_3^-	H_2SO_3	SO_3^{2-}	H_{aq}^+
état initial	c	—	—	—
équilibre 1	$-2x_1$	$+x_1$	$+x_1$	
équilibre 2	$-x_2$		$+x_2$	$+x_2$
bilan	$\approx c$	$+x_1$	$+x_1 + x_2$	$+x_2$

Il faut résoudre le système :

$$\begin{cases} K_1 = \frac{x_1 \times (x_1 + x_2)}{c^2} \\ K_2 = \frac{(x_1 + x_2) \times x_2}{c} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_1 = \frac{c \times K_1}{K_2} \times x_2 \\ x_2 = \sqrt{\frac{K_2 \times c}{1 + \frac{c \times K_1}{K_2}}} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_2 = 2,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \\ x_1 = 7,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

On vérifie que les deux équilibres sont peu avancés, et on obtient la valeur du pH :

$$\text{pH} = 4,65$$

Le troisième équilibre est négligeable, car $[\text{OH}^-] = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1} \ll x_1 \text{ et } x_2$

Calcul du pH à $v = 7,5 \text{ cm}^3$

Ce point se situe à la demi-équivalence du deuxième dosage. On a transformé la moitié de HSO_3^- en SO_3^{2-} , les deux espèces sont en quantités égales.

Le couple fixe le pH à la valeur : $\text{pH} = \text{p}K_{a2} = 7,2$

Calcul du pH à $v = 10,0 \text{ cm}^3$

À la deuxième équivalence, l'ion hydrogénosulfite a été transformé entièrement en ion sulfite, seule espèce acido-basique majoritaire dans le milieu. C'est une base faible, elle fixe le pH de la solution.

La concentration, en tenant compte de la dilution, est égale à :

$$c = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{20 \cdot 10^{-3}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

On utilise l'équilibre de protonation en tant que R.P., et on suppose que la base est faiblement protonée :

	SO_3^{2-}	+	H_2O	=	HSO_3^-	+	OH^-
À l'équilibre	$\approx c$		<i>solvant</i>		x		x

Il faut résoudre :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c} \Rightarrow \frac{K_e}{K_{a2}} = \frac{K_e^2}{[\text{H}_{\text{aq}}^+]^2 \times c} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \times (14 + \text{p}K_{a2} + \log c)$$

On trouve $\text{pH} = 9,8$

On vérifie que $\text{pH} \geq \text{p}K_{a2} + 1$ donc la base est protonée à moins de 10 % et que $\text{pH} \geq 7,5$, on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau.

Calcul du pH à $v = 15,0 \text{ cm}^3$

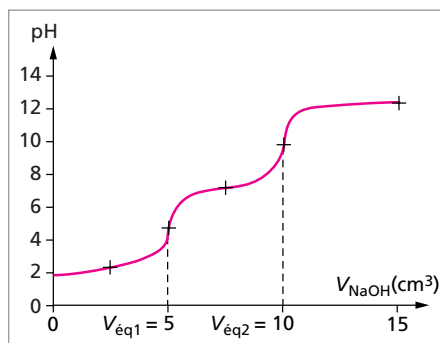
La solution contient une base faible SO_3^{2-} , formée jusqu'à $V_{\text{eq}2}$ et un excès de base forte, l'agent titrant.

La soude en excès fixe le pH de la solution :

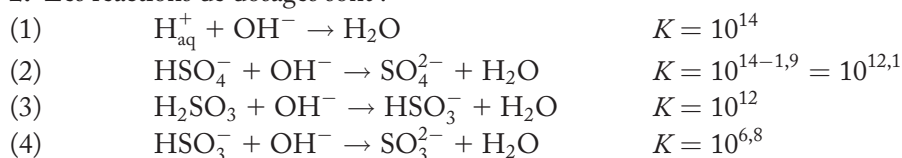
$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 + \log C_{\text{NaOH}}^{\text{excès}} \\ \Rightarrow \text{pH} &= 14 + \log \frac{0,10 \times (15 - 10)}{10 + 15} = 12,3 \end{aligned}$$

On vérifie que $\text{pH} \geq 7,5$, on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau.

c. L'allure de la courbe de dosage est donnée sur la figure ci-contre.



2. Les réactions de dosages sont :



La première acidité de l'acide sulfurique est forte ; sa deuxième acidité et la première acidité de l'acide sulfureux sont moyennes. Les constantes de réactions sont trop proches pour que les espèces soient dosées séparément. Seule la deuxième acidité de l'acide sulfureux est séparable des autres dans le dosage.

La courbe de dosage ne présente que deux sauts de pH. On attribue le premier saut à la fin des réactions (1), (2) et (3). Le second saut de pH correspond au dosage de HSO_3^{-} selon la réaction (4).

À la première équivalence : $n_{\text{OH}^{-}}^{\text{ajouté}} = 2 \times n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{initial}} + n_{\text{H}_2\text{SO}_3}^{\text{initial}}$

À la deuxième équivalence : $n_{\text{OH}^{-}}^{\text{ajouté}} = 2 \times n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{initial}} + n_{\text{H}_2\text{SO}_3}^{\text{initial}}$

Il faut résoudre le système :

$$\begin{cases} c_b \times v_{\text{eq1}} = 2 \times c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times v_0 + c_{\text{H}_2\text{SO}_3} \times v_0 \\ c_b \times (v_{\text{eq2}} - v_{\text{eq1}}) = c_{\text{H}_2\text{SO}_3} \times v_0 \end{cases} \quad \begin{cases} c_{\text{H}_2\text{SO}_3} = \frac{c_b \times (v_{\text{eq2}} - v_{\text{eq1}})}{v_0} \\ c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{c_b \times (2 \times v_{\text{eq1}} - v_{\text{eq2}})}{v_0} \end{cases}$$

$$\text{A.N.} \quad \begin{cases} c_{\text{H}_2\text{SO}_3} = \frac{0,10 \times (20,0 - 13,0)}{20} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,10 \times (2 \times 13,0 - 20,0)}{2 \times 20} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

7 1. La conductivité de l'eau pure est due aux espèces ioniques provenant de l'équilibre d'autoprotolyse, soit les ions hydrogène et hydroxyde. La conductivité de l'eau pure est la somme des contributions des deux espèces ioniques :

$$\sigma = [\text{H}_{\text{aq}}^{+}] \times \lambda_{\text{H}_{\text{aq}}^{+}}^{\infty} + [\text{OH}^{-}] \times \lambda_{\text{OH}^{-}}^{\infty}$$

À 25 °C, l'équilibre d'autoprotolyse fournit les ions :



On en déduit $[\text{H}_{\text{aq}}^{+}] = [\text{OH}^{-}] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25 °C.

La conductivité de l'eau pure :

$$\sigma_{\text{eau pure}} = (349,8 \cdot 10^{-4} + 198,0 \cdot 10^{-4}) \times 10^{-4} = 5,478 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$$

Remarque : attention aux unités, il faut exprimer la concentration en mol.m^{-3} .

2.a. L'ammoniac est une base faible. Son équilibre de protonation avec l'eau s'écrit :



Il apparaît donc une nouvelle espèce ionique en solution en plus des ions de l'eau. La conductivité s'exprime : $\sigma = [\text{H}_{\text{aq}}^+] \times \lambda_{\text{H}_{\text{aq}}^+}^\infty + [\text{OH}^-] \times \lambda_{\text{OH}^-}^\infty + [\text{NH}_4^+] \times \lambda_{\text{NH}_4^+}^\infty$

b. On suppose que l'équilibre de protonation est la R.P.. On néglige donc les ions OH^- et H_{aq}^+ provenant de l'équilibre d'autoprotolyse. Si on prend en compte la R.P. :

	NH_3	+	H_2O	=	NH_4^+	+	OH^-
à l'équilibre	$c_0(1 - \alpha)$		<i>solvant</i>		$c_0 \times \alpha$		$c_0 \times \alpha$

On peut exprimer la conductivité en fonction du taux de protonation α :

$$\sigma = c_0 \times \alpha \times (\lambda_{\text{OH}^-}^\infty + \lambda_{\text{NH}_4^+}^\infty)$$

$$\text{On en déduit la valeur de } \alpha : \alpha = \frac{6,97 \cdot 10^{-4}}{6 \cdot 10^{-2} \times (198,0 \cdot 10^{-4} + 73,4 \cdot 10^{-4})} = 0,428.$$

Vérification de l'approximation :

$$[\text{OH}^-] = c_0 \times \alpha = 2,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$$

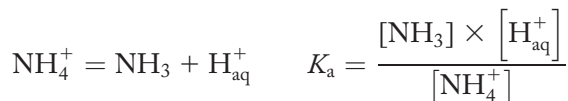
et

$$[\text{H}_{\text{aq}}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = 3,89 \cdot 10^{-10} \text{ mol.dm}^{-3}$$

On peut négliger l'autoprotolyse de l'eau, l'approximation est validée.

Taux de protonation de l'ammoniac : $\alpha = 42,8 \%$

c. On définit la constante d'acidité, comme la constante d'équilibre de :



$$\text{A.N. } K_a = \frac{6 \cdot 10^{-5} \times (1 - 0,428) \times 3,89 \cdot 10^{-10}}{6 \cdot 10^{-5} \times 0,428} = 5,20 \cdot 10^{-10}$$

$$K_a = 5,20 \cdot 10^{-10} \quad \text{et} \quad \text{p}K_a = 9,28$$

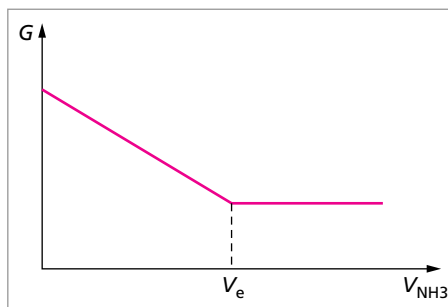


La réaction est quantitative. Le dosage est suivi en enregistrant l'évolution de la conductance de la solution :

– avant l'équivalence, l'ajout d'ammoniac entraîne la substitution dans la solution des ions hydrogène par des ions ammonium 4,7 fois moins mobiles. La conductance de la solution diminue fortement ;

– après l'équivalence, on ajoute une espèce neutre, l'ammoniac, ne participant donc pas à la mesure de la conductance.

L'allure de la courbe de dosage est représentée ci-contre.



4. À l'équivalence : $n_{\text{NH}_3}^{\text{ajouté}} = n_{\text{HCl}}^{\text{initial}}$

$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NH}_3} \times V_e}{V_0} = \frac{0,100 \times 18,75}{50,00} = 3,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$$

5. À l'équivalence, l'espèce majoritaire qui fixe le pH de la solution, c'est l'ion ammonium produit par le dosage. C'est un acide faible. Sa concentration à ce moment du dosage est :

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{C_{\text{NH}_3} \times V_e}{V_{\text{total}}} = \frac{0,100 \times 18,75}{50 + 150 + 18,75} = 8,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$$

Avec la formule de calcul du pH d'un acide faible :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_a - \log C) = \frac{1}{2} \times (9,28 - \log 8,57 \cdot 10^{-3}) = 5,7$$

On vérifie $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$, l'acide est bien faiblement dissocié et $\text{pH} \leq 6,5$ donc on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau

$\text{pH} = 5,7$

Les réactions d'oxydoréduction

Les réactions d'oxydoréduction mettent en jeu un transfert électronique. Après avoir exposé les notions fondamentales, nous en verrons les nombreuses applications. C'est un chapitre central qui fait appel aux notions de structure de la matière, de thermodynamique chimique et de cinétique. Les équilibres rédox sont étroitement liés aux équilibres acido-basiques, de précipitation et de complexation. Il y a tant de domaines d'application des phénomènes étudiés que l'on ne peut concevoir un sujet de CAPES sans une partie ayant trait à l'oxydoréduction, comme les générateurs électrochimiques, l'électrolyse, les phénomènes de corrosion, ou le dosage rédox de produits d'usage courant, etc.

1. Généralités. Définitions.....	295
1.1. Définitions.....	295
1.2. Nombre d'oxydation.....	295
1.3. Écriture de réactions d'oxydoréduction.....	298
2. Potentiel d'oxydoréduction.....	299
2.1. Introduction.....	299
2.2. Demi-pile électrochimique, électrode rédox.....	300
2.3. Pile électrochimique, conventions d'écriture.....	300
2.4. Demi-pile ou électrode de référence.....	300
2.5. Définition du potentiel d'oxydoréduction.....	300
2.6. Potentiel rédox standard $E_{\text{ox/red}}^{\circ}$	301
2.7. Formule de Nernst.....	301
2.8. Échelle des potentiels standard.....	302
3. Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction.....	302
3.1. Constante d'équilibre de réaction rédox.....	303
3.2. Combinaison des potentiels standard. Formule de Latimer.....	304
3.3. Influence de la température sur le potentiel standard.....	305
4. Facteurs influençant les réactions redox.....	305
4.1. Influence de la précipitation.....	305
4.2. Influence de la complexation.....	307
4.3. Influence du pH.....	308
4.4. Diagramme potentiel-pH.....	309

5. Diagramme de Frost	316
5.1. Principe de construction	317
5.2. Exemple de tracé.....	317
5.3. Utilisation.....	318
5.4. Diagramme de Frost du manganèse	320
6. Les différents types d'électrodes	320
6.1. Électrodes du premier type	321
6.2. Électrode de deuxième type.....	321
6.3. Électrode de troisième type	321
7. Dosages rédox.....	322
7.1. Principaux dosages rédox	322
7.2. Indicateurs colorés redox	322
7.3. Dosage potentiométrique. Exemple de courbe de dosage.....	323
8. Les générateurs électrochimiques	326
8.1. Classification	326
8.2. Constitution	326
8.3. Écriture symbolique du générateur électrochimique	327
8.4. Force électromotrice du générateur (f.e.m.)	327
8.5. Principales piles usuelles	327
8.6. Accumulateurs	330
8.7. Piles à combustible	332
9. Cinétique des réactions d'oxydoréduction. Électrolyse. Courbes intensité-potentiel	333
9.1. Vitesse des réactions électrochimiques	334
9.2. Mécanisme des réactions électrochimiques	334
9.3. Courbes intensité-potentiel. Cinétique du transfert de charge.....	335
9.4. Phénomènes de transport. Courant de diffusion	337
9.5. Électrolyse	338
9.6. Application	339

1. GÉNÉRALITÉS. DÉFINITIONS

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction chimique au cours de laquelle se produit un transfert d'électron(s).

1.1. Définitions

Un **oxydant** est une espèce susceptible de capter un (des) électron(s).

Un **réducteur** est une espèce susceptible de céder un (des) électron(s).

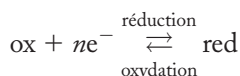
À tout oxydant est associé un réducteur au sein d'un **couple rédox** noté ox/red.

La **demi-équation électronique** correspond à l'écriture symbolique de l'échange électronique entre les deux espèces d'un couple rédox : $\text{oxydant} + ne^- \rightleftharpoons \text{réducteur}$

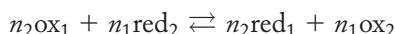
L'**oxydation** est une perte d'électron(s)

La **réduction** est un gain d'électron(s)

On récapitule ces notions dans le bilan



Une **réaction d'oxydoréduction** se produit entre une espèce oxydante et une espèce réductrice.

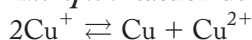


Elle traduit l'échange électronique entre ces deux espèces, sans que les électrons n'apparaissent dans l'équation-bilan. Pour faire apparaître l'échange électronique, il faut décomposer l'équation-bilan comme la somme de demi-équations électroniques correspondant aux deux couples rédox :



Une réaction au cours de laquelle une même espèce est à la fois réduite et oxydée est appelée **dismutation**. La réaction inverse est appelée **médiamutation**.

Exemple : réaction de dismutation



1.2. Nombre d'oxydation

Définition : Le nombre d'oxydation n.o. (ou degré d'oxydation) caractérise l'état d'oxydation d'un élément chimique, à savoir son excès ou son défaut électronique par rapport à son état atomique.

Le nombre d'oxydation est conventionnellement noté en chiffre romain. Il est fixé de manière conventionnelle en respectant les quelques règles suivantes.

● **Calcul du nombre d'oxydation**

Pour un **corps simple neutre**, le nombre d'oxydation de l'élément chimique est nul.

■ **Exemples** : Cu, O₂, S₈ n.o. = 0

Pour un **ion simple**, le nombre d'oxydation est égal à la charge de l'ion.

■ **Exemples** : n.o.(Cu²⁺) = +II ; n.o.(Cl⁻) = -I ; n.o.(Hg₂²⁺) = +I (chaque atome de mercure est au degré d'oxydation +I).

Pour un **corps composé**, on envisage le cas des corps neutres et le cas des ions.

– Pour un **composé ionique**, le nombre d'oxydation correspond à la charge de l'ion.

■ **Exemples** : NaCl (assemblage Na⁺Cl⁻) n.o.(Na) = +I et n.o.(Cl) = -I
ZnS n.o.(Zn) = +II et n.o.(S) = -II

– Pour un **corps composé moléculaire**, en supposant dans une première approche l'établissement de liaisons covalentes entre les atomes, on attribue conventionnellement le(s) doublet(s) de liaison à l'atome le plus électronégatif. Il s'agit bien sûr d'une vision très simplifiée de la liaison chimique (voir chapitre 3), suffisante ici dans le cadre du calcul des nombres d'oxydation.

La notion de nombre d'oxydation repose sur la différence d'électronégativité entre les éléments chimiques et leur tendance naturelle à gagner ou perdre des électrons pour saturer leur couche externe, entraînant une certaine stabilisation. Pour une molécule donnée, on considère que chaque atome est à un nombre d'oxydation. La somme de ces nombres d'oxydation est globalement nulle. On fait des hypothèses sur certains éléments très fréquemment rencontrés dans les molécules, comme l'hydrogène ou l'oxygène.

Le nombre d'oxydation de l'hydrogène peut être égal à 0, +I et -I :

n.o. (H) = 0 dans H₂ ;

n.o. (H) = +I le plus souvent dès qu'il est lié à un autre atome, car c'est un élément de faible électronégativité qui « perd » facilement son électron de valence ;

n.o. (H) = -I dans les hydrures métalliques comme NaH.

Le nombre d'oxydation de l'oxygène peut être égal à 0, -II, -I et +II.

n.o. (O) = 0 dans O₂ ;

n.o. (O) = -II le plus souvent dès qu'il est lié à un autre atome, car c'est le deuxième élément le plus électronégatif qui « gagne » facilement deux électrons pour saturer sa couche externe à huit électrons ;

n.o. (O) = -I dans les peroxydes (comme H₂O₂) puisqu'il est lié avec un autre atome d'oxygène, donc « aucun gain de ce côté-là » ;

n.o. (O) = +II dans les fluorures (comme OF₂) puisqu'il est lié avec le seul élément plus électronégatif que lui-même.

Montrons sur deux exemples, comment est calculé le nombre d'oxydation, dans le cas de l'élément carbone dans le dioxyde de carbone (CO₂) et dans le méthanol (CH₃OH).

Pour le CO₂, voici le détail du calcul :

$$\Sigma \text{n.o.} = \text{n.o.}(\text{C}) + 2 \times \text{n.o.}(\text{O}) = 0$$

$$\text{n.o.}(\text{C}) + 2 \times (-\text{II}) = 0$$

$$\text{n.o.}(\text{C}) = +\text{IV}$$

Pour le méthanol :

$$\Sigma \text{n.o.} = \text{n.o.}(\text{C}) + 4 \times \text{n.o.}(\text{H}) + \text{n.o.}(\text{O}) = 0$$

$$\text{n.o.}(\text{C}) + 4 \times (+\text{I}) + (-\text{II}) = 0$$

$$\text{n.o.}(\text{C}) = -\text{II}$$

Pour les **ions composés**, le calcul du nombre d'oxydation s'apparente grandement au cas des molécules composées, à la différence que la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge de l'ion. Prenons l'exemple des ions permanganate et hydrogénocarbonate.

– Le manganèse dans MnO₄[−] :

$$\text{n.o.}(\text{Mn}) + 4 \times \text{n.o.}(\text{O}) = -\text{I}$$

$$\text{n.o.}(\text{Mn}) + 4 \times (-\text{II}) = -\text{I}$$

$$\text{n.o.}(\text{Mn}) = +\text{VII}$$

– Le carbone dans HCO₃[−] :

$$\text{n.o.}(\text{H}) + \text{n.o.}(\text{C}) + 3 \times \text{n.o.}(\text{O}) = -\text{I}$$

$$(+\text{I}) + \text{n.o.}(\text{C}) + 3 \times (-\text{II}) = -\text{I}$$

$$\text{n.o.}(\text{C}) = +\text{IV}$$

La méthode ainsi décrite permet de calculer un nombre d'oxydation moyen pour un élément chimique au sein d'une espèce.

Étudions le cas des oxydes du fer Fe₂O₃, Fe₃O₄ et FeO. L'oxygène est au nombre d'oxydation −II. Le calcul fournit les nombres d'oxydation du fer :

– pour Fe₂O₃ : n.o.(Fe) = +III ;

– pour Fe₃O₄ : n.o.(Fe) = +8/3 ;

– pour FeO : n.o.(Fe) = +II.

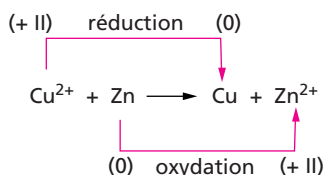
Le nombre d'oxydation de 8/3 pour l'oxyde magnétique est un nombre d'oxydation moyen pour les 3 atomes de fer de la formule. L'élément fer se trouve sous les deux états d'oxydation +II et +III, et pour faire apparaître cette particularité, il faut écrire : Fe₂^{III}Fe^{II}O₄.

On retrouve des nombres d'oxydation moyens fractionnaires dans certaines espèces contenant du soufre comme S₂O₃^{2−} et S₄O₆^{2−} (voir exercice 2).

• Évolution du nombre d'oxydation au cours d'une réaction d'oxydoréduction

Au cours d'une réaction rédox, le nombre d'oxydation augmente pour l'espèce oxydée et diminue pour l'espèce réduite.

Exemple :



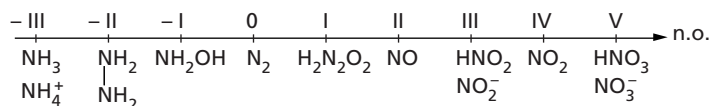
• Échelles des nombres d'oxydation

On a déjà évoqué pour quelques éléments chimiques, la possibilité de les trouver à différents états d'oxydation, avec en conséquence plusieurs valeurs de nombres d'oxydation possibles.

Pour un élément chimique donné, on a l'habitude de placer ses différents états d'oxydation sur un axe horizontal par n.o. croissant.

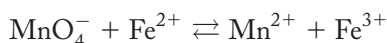
L'échelle des nombres d'oxydation dépend de la structure électronique de l'élément considéré.

Exemple : pour l'azote, la structure est $1s^2 2s^2 2p^3$; il peut donc capter au plus trois électrons pour saturer sa couche externe (configuration du gaz rare qui le suit) ou au plus perdre les cinq électrons de sa couche externe (configuration du gaz rare qui le précède). Par conséquent, son nombre d'oxydation aura des valeurs comprises entre $-III$ et $+V$.



1.3. Écriture de réactions d'oxydoréduction

Comme les réactions rédox ne font pas apparaître les électrons dans le bilan, elles sont plus complexes à équilibrer que les autres réactions chimiques. Il faut suivre un certain nombre d'étapes indispensables. Ce cheminement va être expliqué à travers l'exemple de la réaction entre les ions permanganate et les ions fer (II) :



1^{re} étape : détermination des deux couples rédox mis en jeu : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.

2^e étape : détermination du nombre d'oxydation de l'élément oxydé ou réduit dans les deux couples :

- le manganèse dans MnO_4^- : n.o.(Mn) = $+VII$;
- le manganèse dans Mn^{2+} : n.o.(Mn) = $+II$;

– le fer dans Fe^{2+} : n.o. = +II ;

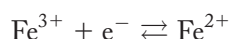
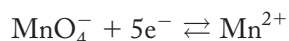
– le fer dans Fe^{3+} : n.o. = +III.

3^e étape : écriture des deux demi-équations électroniques ; le nombre d'électron(s) échangé(s) est égal à la différence de nombre d'oxydation de l'élément dans les deux espèces du couple :

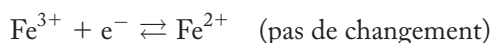
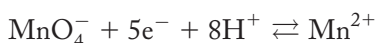
– pour Mn, $\Delta\text{n.o.} = 5$ soit 5 électrons échangés ;

– pour Fe, $\Delta\text{n.o.} = 1$ soit 1 électron échangé.

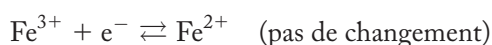
On peut donc écrire :



Pour la conservation de l'électroneutralité, on ajoute au besoin des ions H^+ , soit :

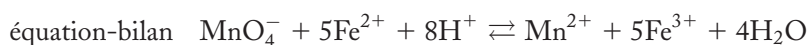
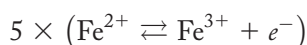


pour la conservation de la matière, on ajoute au besoin des molécules d'eau :



On obtient l'écriture finale des demi-équations électroniques.

4^e étape : combinaison des demi-équations électroniques pour éliminer les électrons de l'équation-bilan :



2. POTENTIEL D'OXYDORÉDUCTION

2.1. Introduction

Un couple rédox donné est caractérisé par son potentiel d'oxydoréduction $E_{\text{ox/red}}$. Ce potentiel quantifie l'aptitude de l'oxydant ou du réducteur du couple à intervenir dans des réactions d'oxydoréduction.

Pour définir le potentiel d'oxydoréduction, il faut introduire les notions d'électrode rédox ou demi-pile, de pile électrochimique (association de deux demi-piles) et définir une demi-pile de référence.

2.2. Demi-pile électrochimique, électrode rédox

Le potentiel rédox $E_{\text{ox/red}}$ d'un couple est défini comme le potentiel d'une électrode métallique en contact avec les deux espèces du couple redox. Le système constitué de l'électrode métallique, l'oxydant et le réducteur est appelé « demi-pile » ou électrode rédox.

Remarque : le réducteur du couple peut jouer le rôle du conducteur métallique.

On ne peut pas mesurer expérimentalement le potentiel d'une demi-pile, on n'a accès qu'à la différence de potentiel entre deux demi-piles associées, c'est-à-dire leur différence de potentiel redox.

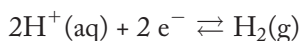
2.3. Pile électrochimique, conventions d'écriture

L'association de deux demi-piles constitue une **pile électrochimique**. Par convention, la force électromotrice f.e.m. de la pile est la différence de potentiel entre la demi-pile placée à droite (borne positive) et la demi-pile placée à gauche (borne négative).

2.4. Demi-pile ou électrode de référence

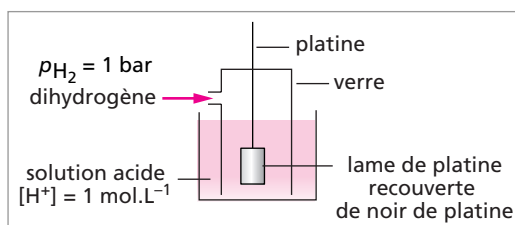
On a introduit arbitrairement un couple qui sert de référence (ou d'origine) aux potentiels rédox : c'est le couple $\text{H}_{\text{aq}}^+/\text{H}_2$ ou $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. Le potentiel de la demi-pile de référence constituée par les deux espèces de ce couple dans leur état de référence en contact avec un conducteur métallique est par convention nul à toute température.

Description de l'électrode de référence : au couple $\text{H}_{\text{aq}}^+/\text{H}_2$ correspond la demi-équation rédox :



Dans les conditions standard, $\text{pH} = 0$, $[\text{H}_{\text{aq}}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$, le potentiel de l'électrode de référence $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0 \text{ V}$ par convention à toute température. C'est une électrode purement théorique, hypothétique et irréalisable expérimentalement. Cependant

on se rapproche des conditions énoncées ci-dessus dans « l'électrode normale à hydrogène » ENH schématisée ici.



2.5. Définition du potentiel d'oxydoréduction

C'est une définition pratique du potentiel d'électrode qui fait intervenir la f.e.m. d'une pile électrochimique.

Définition : Le potentiel d'une électrode est égal à la f.e.m. d'une pile dans laquelle l'électrode de référence est l'électrode normale à hydrogène (demi-pile de gauche) et où le couple redox, dont on veut définir le potentiel, constitue la demi-pile de droite.

2.6. Potentiel rédox standard $E_{\text{ox/red}}^{\circ}$

C'est le potentiel d'une électrode redox, par rapport à l'électrode normale à hydrogène, dans laquelle les constituants du couple sont pris dans leur état standard de référence à la température considérée.

2.7. Formule de Nernst

La **relation de Nernst** relie le potentiel d'oxydoréduction au potentiel standard $E_{\text{ox/red}}^{\circ}$ du couple rédox et à l'activité des espèces du couple selon :

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}^{\alpha}}{a_{\text{red}}^{\beta}}$$

$E_{\text{ox/red}}^{\circ}$: potentiel standard, constante caractéristique du couple considéré

R : constante des gaz parfaits

T : température

n : nombre d'électron(s) échangé(s)

F : le Faraday (charge d'une mole d'électrons $1 F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

a_{ox} et a_{red} : activité de l'oxydant et du réducteur.

L'activité d'une espèce chimique dépend de son état physique. On reprend les mêmes conventions que pour les constantes d'équilibres (cf. chapitre 6). Pour les gaz, c'est la pression partielle du gaz considéré comme parfait exprimée en bar ; pour les espèces en solution idéale, c'est la concentration exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$...

À 25 °C, pour des espèces dissoutes en solution, la loi de Nernst s'écrit :

$$E = E_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{ox}]^{\alpha}}{[\text{red}]^{\beta}}$$

avec

$$\frac{RT}{nF} \ln = \frac{2,3RT}{nF} \log = \frac{0,059}{n} \log \cong \frac{0,06}{n} \log \text{ à } 25 \text{ °C}.$$

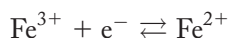
Le potentiel et le potentiel standard s'expriment en volts (V/ENH).

Exemple : donnons l'expression de la loi de Nernst pour les deux couples étudiés précédemment



$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,06}{5} \times \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

et



$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,06 \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

2.8. Échelle des potentiels standard

Le potentiel standard $E_{\text{ox/red}}^\circ$ est caractéristique du pouvoir rédox d'un couple donné.

On montre que plus la valeur de E° est élevée, plus l'oxydant du couple est fort et plus le réducteur est faible. Inversement, plus la valeur de E° est faible et plus le réducteur du couple est fort.

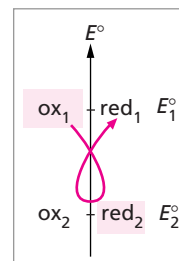
On place le couple de référence H^+/H_2 sur cette échelle de potentiel standard, sachant que $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$.

On peut ainsi classer les principaux couples rédox entre eux comme dans le tableau ci-dessous.

ox/red	F_2/F^-	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	Cl_2/Cl^-	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	NO_3^-/NO	Ag^+/Ag	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	
$E^\circ (\text{V/ENH})$	3,05	1,76	1,51	1,36	1,23	0,96	0,80	0,77	
ox/red	I_2/I^-	Cu^{2+}/Cu	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	H^+/H_2	Pb^{2+}/Pb	Fe^{2+}/Fe	Zn^{2+}/Zn	Na^+/Na	Li^+/Li
$E^\circ (\text{V/ENH})$	0,62	0,34	0,08	0,00	-0,13	-0,44	-0,76	-2,71	-3,04

Utilisation de l'échelle des E° : elle permet de prévoir le sens des réactions rédox. Lorsque l'on met en présence les espèces de deux couples rédox, la réaction se produit toujours entre l'oxydant le plus fort des deux couples et le réducteur le plus fort.

Pour l'exemple ci-contre, $E_1^\circ > E_2^\circ$. La réaction se produira dans le sens : $\text{ox}_1 + \text{red}_2 \rightarrow \text{red}_1 + \text{ox}_2$



3. THERMODYNAMIQUE DES RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

À un couple rédox caractérisé par la demi-équation électronique $\alpha\text{ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \beta\text{red}$, on associe une variation d'enthalpie libre conventionnelle rédox de demi-réaction $\Delta_r G_{\text{ox/red}}^\circ$ liée au potentiel d'électrode standard :

$$\Delta_r G_{\text{ox/red}}^\circ = -nFE_{\text{ox/red}}^\circ$$

Remarque : $\Delta_r G_{\text{ox/red}}^\circ$ correspond à la réaction écrite dans le sens conventionnel $\text{ox} \rightarrow \text{red}$.

Pour une réaction chimique donnée $\alpha_1 \text{ox}_1 + \beta_2 \text{red}_2 \rightleftharpoons \beta_1 \text{red}_1 + \alpha_2 \text{ox}_2$, on relie l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_{(T)}^\circ$ à la f.e.m. d'une pile constituée par les deux demi-piles ox_1/red_1 (borne +) et ox_2/red_2 (borne -)

$$\Delta_r G_{(T)}^\circ = -nFE_{(T)}^\circ = -nF(E_+^\circ - E_-^\circ)$$

$$\Delta_r G_{(T)}^\circ = -nF(E_{\text{ox1/red1}}^\circ - E_{\text{ox2/red2}}^\circ)$$

n est le nombre d'électrons échangés.

3.1. Constante d'équilibre de réaction rédox

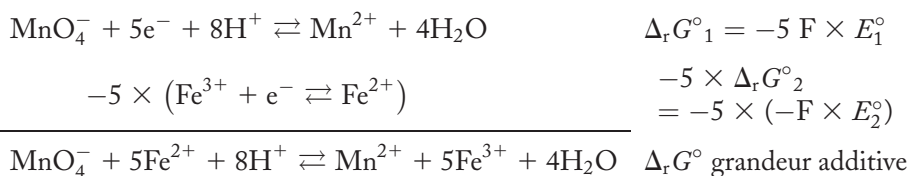
On peut donc relier $E_{(T)}^\circ$ f.e.m. de la pile à la constante d'équilibre de la réaction selon :

$$E_{(T)}^\circ = \frac{0,06}{n} \log K_{(T)}^\circ$$

ou encore :

$$K_{(T)}^\circ = 10^{\frac{n}{0,06}(E_{\text{ox1/red1}}^\circ - E_{\text{ox2/red2}}^\circ)}$$

Exemple : Reprenons l'exemple de la réaction entre les ions permanganate et les ions fer(II).



En utilisant l'additivité de l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G_1^\circ - 5 \times \Delta_r G_2^\circ = -5 \times F \times E_1^\circ + 5 \times F \times E_2^\circ = -5 \times F \times (E_1^\circ - E_2^\circ)$$

et

$$\Delta_r G^\circ = -R \times T \times \ln K^\circ(T)$$

$$-5 \times F \times (E_1^\circ - E_2^\circ) = -R \times T \times \ln K^\circ(T) = -2,3 \times R \times T \times \log K^\circ(T)$$

$$\frac{5 \times F}{2,3 \times R \times T} \times (E_1^\circ - E_2^\circ) = \log K^\circ(T)$$

$$K^\circ(298 \text{ K}) = 10^{\frac{5 \times (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}}$$

En utilisant l'égalité des potentiels des deux couples en présence :

$$\begin{aligned}
 E &= E_1^\circ + \frac{0,06}{5} \times \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_2^\circ + 0,06 \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\
 E_1^\circ + \frac{0,06}{5} \times \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} &= E_2^\circ + \frac{0,06}{5} \times \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)^5 \\
 E_1^\circ - E_2^\circ &= \frac{0,06}{5} \times \left(\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^{2+}} - \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) \\
 &= \frac{0,06}{5} \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 \times [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 \times [\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8} \\
 E_1^\circ - E_2^\circ &= \frac{0,06}{5} \times \log K_{298\text{ K}}^\circ \\
 K_{298\text{ K}}^\circ &= 10^{\frac{5 \times (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}}
 \end{aligned}$$

3.2. Combinaison des potentiels standard. Formule de Latimer

Pour un élément chimique donné, connaissant deux couples rédox avec une espèce commune, on peut déterminer le potentiel standard d'un troisième couple rédox entre les espèces considérées.

Prenons l'exemple de l'élément chimique fer, avec les espèces : Fe(s) , Fe^{2+} et Fe^{3+} .

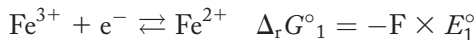
Connaissant les potentiels standard $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ et $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$, on peut en déduire $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$.

En posant : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_1^\circ = 0,77 \text{ V/ENH}$

$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E_2^\circ = -0,44 \text{ V/ENH}$

$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = E_3^\circ$

Pour les couples rédox :



Les potentiels standard ne sont pas des grandeurs extensives, on ne peut les combiner directement. Par contre, on peut combiner les enthalpies standard de réactions.

On observe que la troisième demi-équation électronique est la somme des deux premières, donc :

$$\Delta_r G^\circ_3 = \Delta_r G^\circ_1 + \Delta_r G^\circ_2$$

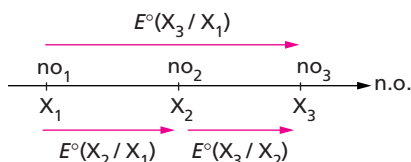
$$-3 \times F \times E_3^\circ = -F \times E_1^\circ - 2 \times F \times E_2^\circ$$

$$3 \times E_3^\circ = E_1^\circ + 2 \times E_2^\circ \quad (\text{Formule de Latimer})$$

$$E_3^\circ = \frac{1}{3} \times (E_1^\circ + 2 \times E_2^\circ)$$

Application numérique : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = E_3^\circ = \frac{1}{3} \times (0,77 + 2 \times (-0,44)) = -0,04 \text{ V/ENH}$

Généralisation de la formule de Latimer : pour un élément chimique donné, commun aux espèces X_1 , X_2 et X_3 avec les nombres d'oxydation respectifs no_1 , no_2 et no_3 :



La formule de Latimer s'établit comme :

$$E^\circ(X_3/X_1) = \frac{1}{\text{no}_3 - \text{no}_1} \times [(\text{no}_3 - \text{no}_2) \times E^\circ(X_3/X_2) + (\text{no}_2 - \text{no}_1) \times E^\circ(X_2/X_1)]$$

3.3. Influence de la température sur le potentiel standard

À partir des relations :

$$\Delta_r G_{(T)}^\circ = -nFE_{(T)}^\circ$$

$$\Delta_r G_{(T)}^\circ = \Delta_r H_{(T)}^\circ - T\Delta_r S_{(T)}^\circ,$$

on obtient par différenciation :

$$\frac{dE_{(T)}^\circ}{dT} = -\frac{1}{nF} \frac{d\Delta_r G_{(T)}^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r S_{(T)}^\circ}{nF}$$

coefficient de température d'une pile.

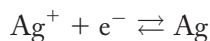
4. FACTEURS INFLUENÇANT LES RÉACTIONS REDOX

Nous allons étudier dans cette partie, l'influence de plusieurs facteurs chimiques sur les couples rédox et leur potentiel. L'introduction d'une nouvelle espèce chimique susceptible de réagir avec une espèce d'un couple rédox, en formant un précipité ou un complexe, peut modifier grandement les propriétés rédox du couple initial. Nous verrons également que pour les espèces ayant des propriétés acido-basiques, l'intervention du pH peut être déterminant. Cela nous conduira à introduire la notion de potentiel standard apparent et à tracer les diagrammes potentiel-pH.

4.1. Influence de la précipitation

Nous allons montrer l'influence de la précipitation à travers un exemple. Soit le couple rédox de l'argent Ag^+/Ag , de potentiel standard $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,8 \text{ V/ENH}$.

La demi-équation électronique du couple est :



et la loi de Nernst :

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \times \log [\text{Ag}^+]$$

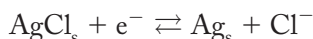
En présence d'ions chlorure, les ions argent forment un précipité très peu soluble selon :



de produit de solubilité :

$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 10^{-10} \text{ à } 25^\circ \text{C}.$$

En présence d'un excès d'ions chlorure, les ions argent deviennent minoritaires et le couple Ag^+/Ag est remplacé par le nouveau couple AgCl/Ag de demi-équation électronique :



Cette demi-équation électronique correspond à la superposition de la demi-équation du couple Ag^+/Ag et de la réaction de dissociation du précipité selon :

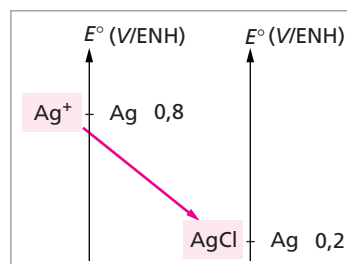
$$\begin{aligned} (1) \quad \text{AgCl}_s &\rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- & K_s &= [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] \Leftrightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} \\ E &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \times \log [\text{Ag}^+] \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \times \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} \\ (2) \quad \text{Ag}^+ + \text{e}^- &\rightleftharpoons \text{Ag} & &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \\ & & &\times \log K_s - 0,06 \times \log [\text{Cl}^-] \quad (\text{E1}) \\ \hline (1)+(2) \quad \text{AgCl}_s + \text{e}^- &\rightleftharpoons \text{Ag}_s + \text{Cl}^- & E &= E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \times \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]} \quad (\text{E2}) \end{aligned}$$

Par identification des relations (E1) et (E2), il vient :

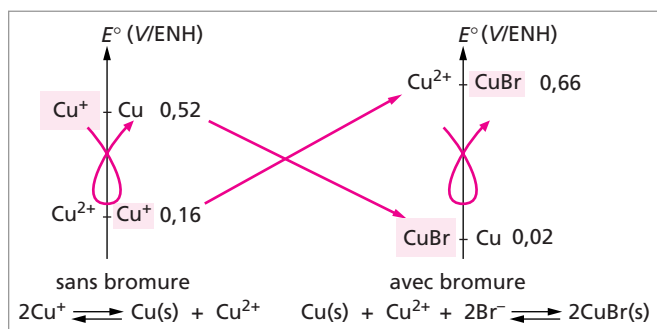
$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \times \log K_s = 0,8 + 0,06 \times \log 10^{-10} = 0,2 \text{ V/ENH}$$

Au final, on substitue le couple Ag^+/Ag de potentiel standard 0,8 V/ENH par le couple AgCl/Ag de potentiel standard 0,2 V/ENH. La diminution du potentiel standard traduit la diminution de la force oxydante de l'argent au nombre d'oxydation (I) quand on remplace Ag^+ par AgCl .

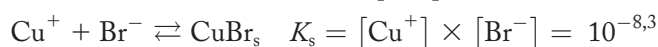
De manière générale, la précipitation de l'oxydant du couple diminue le potentiel standard, alors que la précipitation du réducteur augmente le potentiel standard.



Comme dans l'exemple déjà cité de la dismutation des ions cuivre (I) en ions cuivre (II) et en cuivre métallique, cette réaction peut être prévue d'après les potentiels standard des couples mis en jeu Cu^+/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (figure ci-contre).



En présence d'ions bromure, les ions cuivres (I) précipitent selon la réaction :



Si les ions bromure sont en excès, il faut tenir compte des nouveaux couples $\text{Cu}^{2+}/\text{CuBr}$ et CuBr/Cu . Dans ces conditions le cuivre au degré (I) est stabilisé, et c'est la réaction de médiamutation entre les ions cuivre (II) et le cuivre qui doit se produire.

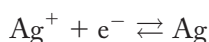
4.2. Influence de la complexation

Nous allons retrouver la même tendance que lors de l'étude de l'influence de la précipitation. Si l'on est en présence d'espèces pouvant former des complexes avec l'oxydant, le nouveau couple aura son potentiel standard abaissé. Par contre, si l'on complexé le réducteur, on augmente le potentiel standard du nouveau couple.

Reprenons l'exemple du couple Ag^+/Ag en présence d'ions cyanure CN^- . Ces derniers forment un complexe très stable avec les ions argent, l'oxydant du couple, selon :

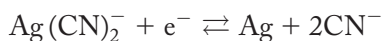


Au couple Ag^+/Ag :



$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \times \log [\text{Ag}^+]$$

se substitue le couple $\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}$:

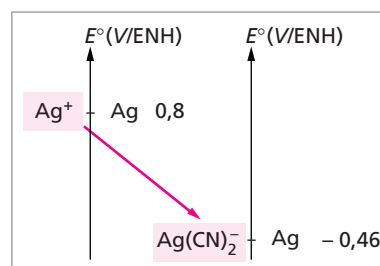


$$E = E_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \times \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2}$$

avec :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,8 \text{ V/ENH}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}}^\circ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \times \log \frac{1}{\beta_2} \\ &= 0,8 + 0,06 \times \log \frac{1}{10^{21}} = -0,46 \text{ V/ENH} \end{aligned}$$



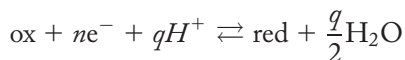
La complexation de l'oxydant du couple abaisse fortement le potentiel standard.

4.3. Influence du pH

• Potentiel standard apparent

Lorsque dans un couple redox, une espèce (ou les deux) a des propriétés acido-basiques, la demi-équation électronique fait intervenir les ions de l'eau H^+ ou OH^- . Le pH de la solution peut alors influencer les propriétés oxydo-réductrices des espèces du couple.

Pour un couple ox/red, on écrit la demi-équation générale :



avec la loi de Nernst :

$$E = E_{ox/red}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ox] \cdot [H^+]^q}{[red]}$$

E est fonction de E° , des concentrations des espèces du couple redox, mais aussi du pH.

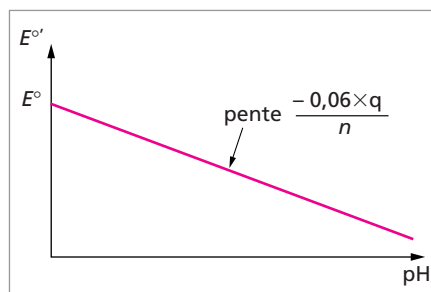
On écrit :

$$E = E_{ox/red}^\circ + \frac{0,06}{n} \log [H^+]^q + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

$$E = E_{ox/red}^\circ - \frac{0,06q}{n} pH + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

lorsque $[red] = [ox] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (condition standard),

$$E = E_{ox/red}^\circ - \frac{0,06q}{n} pH = E^{\circ'}$$



$E^{\circ'}$ est appelé **potentiel standard apparent** du couple redox. C'est une fonction affine du pH. On peut tracer son évolution en fonction du pH.

• Prédiction du sens des réactions rédox en fonction du pH

Prenons deux couples rédox pour lesquels l'influence du pH n'est pas la même, à savoir les couples MnO_4^-/Mn^{2+} , $E_1^\circ = 1,51 \text{ V/ENH}$, et Br_2/Br^- , $E_2^\circ = 1,09 \text{ V/ENH}$.

À $pH = 0$, les valeurs des potentiels standard permettent de prévoir l'oxydation des ions bromure par les ions permanganate.

Pour le couple MnO_4^-/Mn^{2+} :



$$E = E_1^\circ + \frac{0,06}{5} \times \log \frac{[MnO_4^-] \times [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

on en déduit l'expression du potentiel standard apparent :

$$E_1^{\circ'} = E_1^\circ - \frac{0,06 \times 8}{5} pH = E_1^\circ - 0,096 \times pH$$

$$E_1^{\circ'} = 1,51 - 0,096 \times pH$$

Pour le couple Br_2/Br^- :

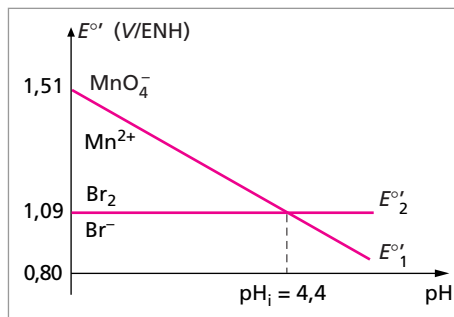
$$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$$

$$E = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2}$$

Le pH n'a aucune influence sur ce couple et :

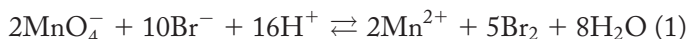
$$E_2^{\circ'} = E_2^\circ = 1,09 \text{ V/ENH}$$

Représentons sur un même graphe, l'évolution des potentiels standard apparents $E_1^{\circ'}$ et $E_2^{\circ'}$ en fonction du pH.



Pour prévoir le sens de réaction entre les deux couples rédox :

- à $\text{pH} = 0$, on compare les valeurs des potentiels standard, $E_1^\circ > E_2^\circ$, et la position relative des deux couples prédit la réaction :



- à $\text{pH} \neq 0$, on compare les valeurs des potentiels standard apparents, et les positions relatives des deux droites sur la figure ci-dessus. On observe qu'à partir du $\text{pH}_i = 4,4$, il y a inversion des deux couples.

Pour $\text{pH} < \text{pH}_i$, $E_1^{\circ'} > E_2^{\circ'}$ et les ions MnO_4^- peuvent oxyder les ions Br^- selon la réaction (1).

Pour $\text{pH} > \text{pH}_i$, $E_1^{\circ'} < E_2^{\circ'}$ et les ions MnO_4^- ne peuvent plus oxyder les ions Br^- , car Br_2 est devenu un oxydant plus fort. Ce sera potentiellement la réaction inverse qui pourra se produire entre Br_2 et Mn^{2+} .

4.4. Diagramme potentiel-pH

• Introduction : diagramme de prédominance

Le principe des diagrammes de prédominance est de déterminer rapidement par la lecture directe d'un diagramme l'espèce prédominante d'un couple rédox en fonction du potentiel E .

Soit le couple ox/red composé de deux espèces dissoutes en solution aqueuse, ce couple est caractérisé par la demi-équation électronique : $\text{ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{red}$

On applique la formule de Nernst : $E = E_{\text{ox/red}}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$.

On appelle C_0 la concentration totale : $C_0 = [\text{ox}] + [\text{red}]$.

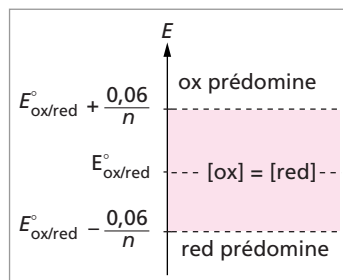
Il y a prédominance de l'espèce oxydante si $[\text{ox}] \geq 10 \cdot [\text{red}]$, soit

$$E \geq E_{\text{ox/red}}^\circ + \frac{0,06}{n} \log 10$$

$$E \geq E_{\text{ox/red}}^\circ + \frac{0,06}{n}$$

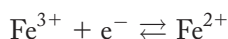
De même, il y a prédominance de l'espèce réductrice du couple si $E \leq E_{\text{ox/red}}^{\circ} - \frac{0,06}{n}$.

On trace alors le diagramme de prédominance du couple rédox considéré. Sur la frontière, les deux espèces sont à concentrations égales. La position de la frontière est, dans le cas choisi, indépendante de la concentration C_0 (ce n'est pas toujours le cas).

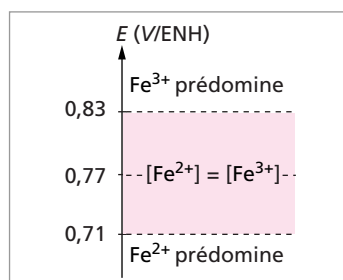


Exemple : on étudie le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, avec

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V/ENH.}$$

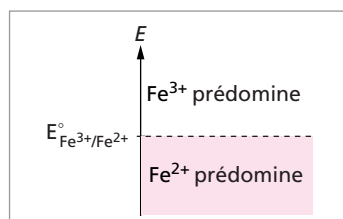


$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



Remarque : pour simplifier les diagrammes on place uniquement la frontière séparant les deux domaines.

On omet les deux zones à $E^{\circ} + \frac{0,06}{n}$ et $E^{\circ} - \frac{0,06}{n}$ de part et d'autre de la frontière. L'erreur est toujours minimale, tout au plus 0,06 V. On obtient alors le diagramme simplifié.



• Tracé d'un diagramme potentiel-pH

Sur un diagramme potentiel-pH, on représente les formes prédominantes d'un élément chimique en solution aqueuse, en fonction du potentiel et de l'influence éventuelle du pH. C'est un diagramme de prédominance à deux dimensions, avec le pH en abscisse et le potentiel en ordonnée.

Principe de construction : il existe un certain nombre de conventions permettant le tracé des frontières entre les espèces suivant leur forme physique (espèces dissoutes, solides et gazeuses). Pour la frontière entre deux espèces en solution, on fixe conventionnellement la concentration C_0 totale de l'élément étudié, et on choisit la valeur du rapport $\frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$ (en général $\frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} = 1$, c'est-à-dire $[\text{ox}] = [\text{red}]$).

Pour la frontière entre une espèce solide et une espèce dissoute, on considère que le solide existe sous forme de trace (apparition du solide), et donc $[forme\ dissoute] = C_0$.

En général, sauf indications contraires, la pression partielle des espèces gazeuses est fixée à 1 bar, et les activités des solides et du solvant prises égales à 1.

Remarque : souvent l'énoncé du problème impose la concentration C_0 et la relation entre les espèces dissoutes sur les frontières. Il faut absolument tenir compte de ces conditions imposées. Dans certains cas cependant, on se contente de tracer un diagramme simplifié en fixant toutes les activités des espèces (solides, gazeuses ou dissoutes) à 1, et on représente finalement le potentiel normal apparent en fonction du pH comme frontière. Le diagramme obtenu est suffisant pour l'utilisation habituelle que l'on en fait.

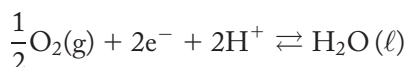
• Exemple de tracés

Diagramme E-pH de l'eau : c'est un diagramme un peu particulier puisqu'il ne concerne pas un élément chimique (Hydrogène ou Oxygène) mais une espèce chimique l'eau H_2O et ses ions H^+ et OH^- .

L'eau est un solvant qui possède des propriétés rédox. Elle intervient dans deux couples rédox :

- en tant que réducteur dans O_2/H_2O ($E^\circ = 1,23\text{ V/ENH}$) ;
- en tant qu'oxydant dans H_2O/H_2 ou H^+/H_2 ($E^\circ = 0\text{ V}$).

Pour le couple O_2/H_2O :



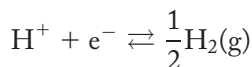
$$E = E^\circ_{O_2/H_2O} + \frac{0,06}{2} \log p_{O_2}^{1/2} \cdot [H^+]^2$$

$p_{O_2} = 1\text{ bar par convention}$

$$E = E^\circ_{O_2/H_2O} - 0,06\text{pH}$$

soit $E = 1,23 - 0,06\text{ pH}$

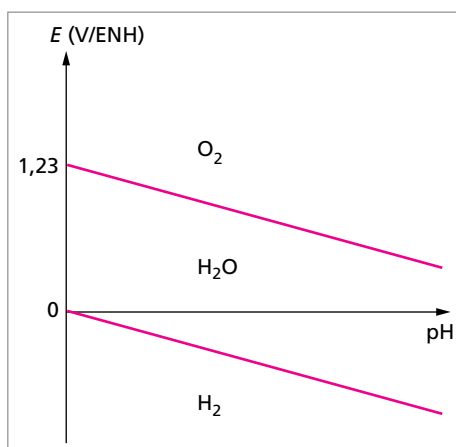
Pour le couple H_2O/H_2 ou H^+/H_2 :



$$E = E^\circ_{H^+/H_2} + 0,06 \log \frac{[H^+]}{p_{H_2}^{1/2}}$$

$p_{H_2} = 1\text{ bar par convention}$

soit $E = -0,06\text{pH}$



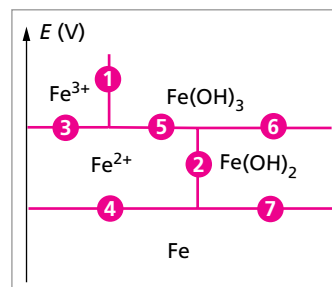
On peut au final tracer le diagramme potentiel-pH de l'eau.

Diagramme E -pH du fer : on trace le diagramme E -pH du fer en se limitant aux degrés d'oxydation 0, II et III du fer à travers les espèces : Fe (s), Fe^{2+} (aq), $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (s), Fe^{3+} (aq), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (s).

• Données : $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ = -0,44 \text{ V/ENH}$; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = 0,77 \text{ V/ENH}$. $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$; $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$.

On suppose que la concentration totale en fer $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, et que sur la frontière séparant deux espèces en solution leurs concentrations sont égales.

• Étude préalable : les valeurs des $\text{p}K_s$ indiquent que le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ apparaîtra à un pH plus acide que $\text{Fe}(\text{OH})_2$. On peut donc prévoir les différentes frontières possibles de la figure ci-contre.



• Équations des droites frontières :

1. Apparition du précipité $\text{Fe}(\text{OH})_3$: $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$
 $[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 10^{-38}$ comme $[\text{Fe}^{3+}] = C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{10^{-38}}$ et finalement **pH = 1,3**, c'est le pH d'apparition du solide.

2. Apparition de $\text{Fe}(\text{OH})_2$: $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$: $[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 10^{-15}$
 comme $[\text{Fe}^{2+}] = C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-15}}$ et finalement **pH = 6,5**.

3. Couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ $E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

Sur la frontière $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ et la loi de Nernst devient

$$E = 0,77 \text{ V/ENH}$$

4. Couple Fe^{2+}/Fe : $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$ $E = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]$

Sur la frontière apparition de Fe(s), donc $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, et la loi de Nernst devient :

$$E = -0,44 \text{ V/ENH}$$

5. Couple $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$: $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 3\text{OH}^-$

$$E = E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,06 \log \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^3}$$

avec $E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}}^\circ = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,06 \log K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3)$

encore une fois sur la frontière $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, et on obtient :

$$E = E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,18 \log \frac{[\text{H}^+]}{K_e}$$

soit $E = \text{constante} - 0,18 \text{ pH}$ avec constante = $E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,18 \text{p}K_e$

L'application numérique permet de déterminer la constante

$$E = 1,01 - 0,18 \text{ pH}$$

Remarque : on peut aussi déterminer la valeur de la constante de manière graphique puisque l'on connaît les coordonnées d'un point de cette droite frontière, à savoir l'intersection entre les droites 1, 3 et 5, le point ($\text{pH} = 1,3$; $E = 0,77$) donc $0,77 = \text{Cte} - 0,18 \times 1,3$ et on trouve $\text{Cte} = 1,00 \cong 1,01$.

6. Couple $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$: $\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$

$$E = E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2}^\circ + 0,06 \log \frac{1}{[\text{OH}^-]}$$

avec $E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2}^\circ = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,06 \log K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) - 0,06 \log K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2)$

On obtient la relation

$$E = \text{constante} - 0,06 \text{ pH}$$

où la constante = $E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2}^\circ + 0,06 \text{p}K_e$

soit la relation

$$E = 0,23 - 0,06 \text{ pH}$$

Une nouvelle fois une détermination graphique de la constante était possible avec le point d'intersection entre les droites 2 et 5.

7. Couple $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}$: $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{OH}^-$

$$E = E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}$$

avec $E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}}^\circ = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ + 0,03 \log K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2)$

On obtient $E = \text{constante} - 0,06 \text{ pH}$ avec constante = $E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}}^\circ + 0,06 \text{p}K_e$

soit la relation

$$E = -0,05 - 0,06 \text{ pH}$$

• Tracé du diagramme du fer

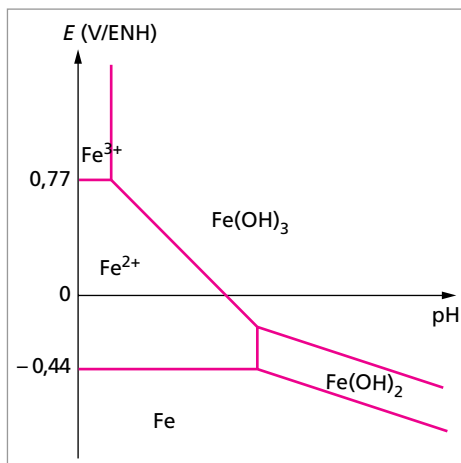
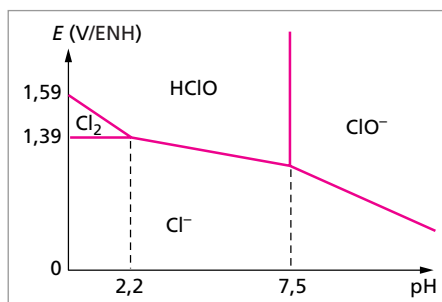


Diagramme du chlore : ce diagramme comporte les espèces du chlore aux degrés d'oxydation $-I$, 0 et I : l'ion chlorure Cl^- , le dichlore dissous Cl_2 , l'acide hypochloreux HClO et l'ion hypochlorite ClO^- .

• Données :

$$E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2}^\circ = 1,59 \text{ V/ENH}; E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = 1,39 \text{ V/ENH}; pK_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5.$$

• Tracé du diagramme : ce tracé est reproduit sans détail des calculs sur la figure suivante. On peut remarquer que le domaine d'existence du chlore en solution aqueuse est réduit, seulement en milieu très acide, la dismutation en HClO et Cl^- se produit à $\text{pH} = 2,2$ sur le diagramme. On explique ainsi la préparation des solutions d'eau de javel dans la pratique (mélange d'ions hypochlorite et chlorure), par barbotage de dichlore dans de la soude.

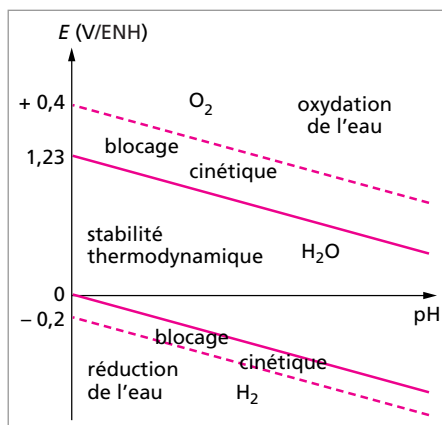
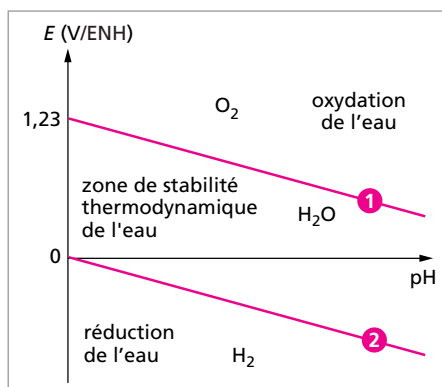


• Utilisation des diagrammes potentiel-pH

Par la lecture directe du diagramme E -pH, on peut déterminer la zone d'existence d'une espèce chimique, et l'évolution de ses propriétés oxydantes ou réductrices.

• Diagramme de l'eau : on lit directement sur le diagramme la zone de stabilité thermodynamique de l'eau, elle se situe entre les deux droites tracées. Au-dessus de la droite **1** l'eau est oxydée en dioxygène, et au-dessous de la droite **2** elle est réduite en dihydrogène.

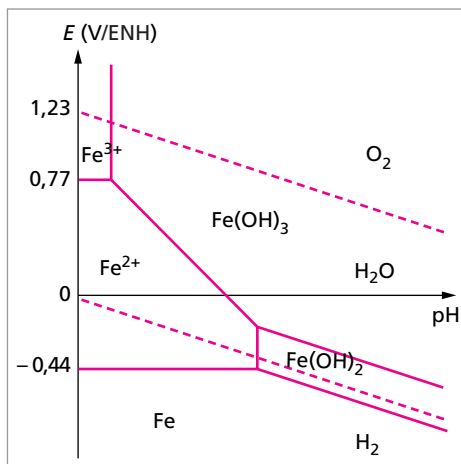
Thermodynamiquement, des oxydants forts, tels que leur potentiel standard se situe au-dessus de $1,23 \text{ V}$, ne devraient pas exister en solution aqueuse. Cependant des solutions de permanganate ($E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ = 1,51 \text{ V}$), d'eau de chlore ($E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = 1,36 \text{ V}$) ou de sel de cérium ($E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^\circ = 1,74 \text{ V}$), entre autre, peuvent être préparées et conservées quelque temps au laboratoire. Les phénomènes cinétiques sont souvent prépondérants dans les réactions d'oxydoréductions et les réactions de réduction par l'eau sont très lentes, si bien que toutes ces solutions sont métastables. Le



domaine réel de stabilité de l'eau est augmenté cinétiquement, et on observe une surtension d'environ 0,4 V en milieu oxydant et 0,2 V en milieu réducteur pour l'eau. Cette surtension dépend fortement des espèces rédox mises en jeu, du type d'électrodes utilisées, des aspects de surface, etc...

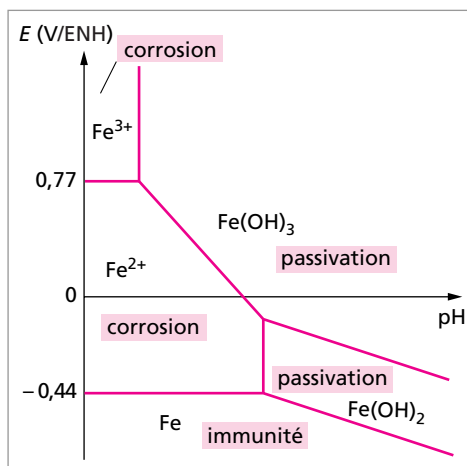
• Diagramme du fer (immunité, corrosion et passivation) : on peut discuter de la stabilité des différentes espèces du fer en superposant le diagramme de l'eau à celui du fer. On observe que les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ont des domaines d'existence dans la zone de stabilité de l'eau donc sont stables en solution aqueuse.

Avec une limitation pour l'ion Fe^{2+} , puisque l'oxygène dissous dans l'eau l'oxyde en fer III, et rend difficile la conservation des solutions de fer II au laboratoire avec un titre stable. Elles doivent être conservées dans des flacons bien bouchés et théoriquement préparées à partir d'eau désaérée. Le vieillissement de ces solutions se traduit par l'apparition de fer(III) sous forme d'hydroxyde : la solution se trouble. On peut conserver un peu plus longtemps les solutions de fer (II) si on les prépare à partir de sel de Mohr (sulfate double de fer II et d'ammonium).



Le fer solide est attaqué par l'eau puisque sa zone d'existence est dans la zone de réduction de l'eau. L'attaque est cependant plus importante en milieu acide (distance entre la zone de stabilité de l'eau et celle du fer plus grande donc constante de réaction plus grande). En milieu neutre et basique, l'attaque du fer entraîne la formation d'une espèce solide $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qui recouvre le fer d'une couche protectrice. On dit que le fer est « passivé ».

On représente un diagramme du fer en indiquant les zones de corrosion (formation d'espèces dissoutes), de passivation et d'immunité (non attaque du fer).



On définit la corrosion d'un métal comme son oxydation à un degré supérieur. Le métal est attaqué par un agent chimique ; dans la nature il s'agit le plus souvent de l'eau ou de l'oxygène de l'air. Dans le diagramme précédent, on emploie le terme de **corrosion**

pour les zones où se forment des espèces solubles, donc pouvant diffuser loin du métal et entraîner une attaque complète jusqu'à sa disparition.

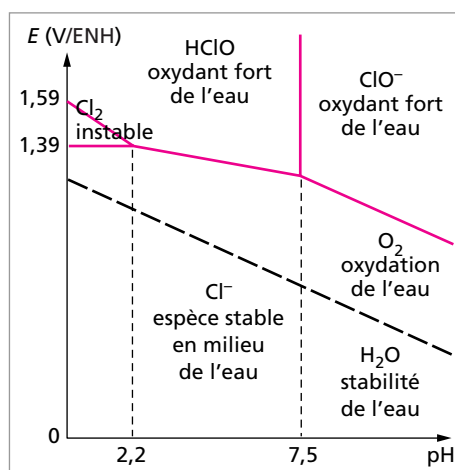
Lorsque cette attaque entraîne la formation d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde isolant, on parle de **passivation**. En effet, une fois toute la surface du métal attaquée et donc recouverte de la couche passivante, celle-ci protège le métal de toute attaque ultérieure. Plus la couche formée adhère sur le métal, et meilleure sera la protection.

Cette passivation est fondamentale pour certains métaux très réducteurs, comme l'aluminium. Celui-ci est recouvert d'une couche transparente d'alumine (Al_2O_3) de quelques microns qui le protège et permet ses nombreuses utilisations (dans l'emballage par exemple).

Dans son domaine d'existence, le métal est stable et exempt de toute attaque chimique. On emploie le terme d'**immunité** pour qualifier cette zone. Cela est possible en pratique par la protection cathodique du métal. En le reliant à un métal plus réducteur que lui, il va se trouver à un potentiel contenu dans sa zone d'immunité, et cela tant qu'il reste du métal réducteur à son contact (le zinc ou le magnésium peuvent jouer ce rôle pour le fer).

- **Diagramme du chlore** : on peut discuter de la stabilité de l'eau de chlore et de l'eau de javel en milieu aqueux. Les domaines d'existence de Cl_2 comme de ClO^- se situent dans la zone d'oxydation de l'eau. Donc ces solutions ne sont pas stables thermodynamiquement ; elles se dégradent lentement avec formation d'ion chlorure, seule espèce stable en milieu aqueux pour le chlore.

Cette propriété oxydante des ions hypochlorite est utilisée dans l'eau de Dakin, antiseptique courant. C'est pour les mêmes raisons que l'on emploie l'eau de javel comme désinfectant dans de nombreux cas. Il faut éviter de mettre en contact ces solutions avec un acide, car d'après le diagramme potentiel-pH, on risque de former du dichlore, gaz très dangereux.



5. DIAGRAMME DE FROST

C'est un diagramme d'état d'oxydation **pour un élément chimique donné**. On place sur un graphe, à pH donné, les espèces correspondantes aux différents degrés d'oxydation pour l'élément considéré.

5.1. Principe de construction

On porte :

- en abscisse, le degré (ou nombre) d'oxydation x de l'élément chimique dans l'espèce considérée ;
- en ordonnée, le produit xE° (à pH = 0 ou E°' sinon), le nombre d'oxydation multiplié par le potentiel standard apparent, au pH choisi, du couple rédox constitué par l'espèce considérée et par le corps simple auquel est attribué conventionnellement le nombre d'oxydation zéro.

L'origine du diagramme est donc le point figurant l'élément au nombre d'oxydation zéro.

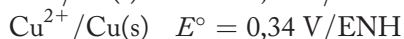
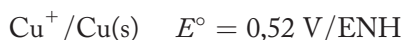
Remarque : ces diagrammes sont tracés, de manière générale, pour pH = 0 et 14 seulement.

5.2. Exemple de tracé

Nous allons tracer le diagramme de Frost de l'élément cuivre à pH = 0. Les trois états d'oxydation possibles sont :

- le cuivre métallique Cu : n.o. = 0
- l'ion cuivre I Cu^+ : n.o. = +I
- l'ion cuivre II Cu^{2+} : n.o. = +II

On prend en compte deux couples rédox :



Il faut placer sur le diagramme trois points figuratifs des trois espèces considérées.

Leurs coordonnées sont :

- pour le cuivre métallique ($x = 0$; $y = 0$) ;
c'est l'origine du diagramme.

- pour l'ion cuivre I :

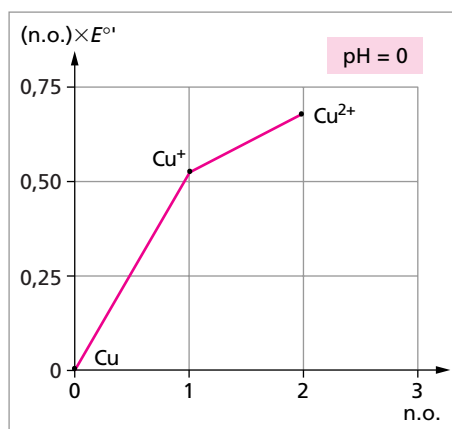
$$\begin{cases} x = 1 \\ y = 1 \times E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0,52 \end{cases}$$

- pour l'ion cuivre II :

$$\begin{cases} x = 2 \\ y = 2 \times E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,68 \end{cases}$$

On obtient le diagramme ci-contre.

À pH = 14, le cuivre aux degrés d'oxydation I et II se trouve maintenant sous forme de précipités CuOH (en fait Cu_2O) et Cu(OH)_2 , de pK_s respectifs 14,0 et 18,6. Les nouveaux couples rédox mis en jeu sont $\text{Cu(OH)}/\text{Cu}$ et $\text{Cu(OH)}_2/\text{Cu}$.



– pour le couple Cu(I)/Cu,

à l'équilibre redox $\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)} \quad E = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ + 0,06 \log [\text{Cu}^+]$

s'ajoute $\text{CuOH} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{OH}^- \quad K_{s1} = [\text{Cu}^+] \cdot [\text{OH}^-]$

Soit la nouvelle demi-équation $\text{CuOH} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)} + \text{OH}^-$

$$E = E_{\text{CuOH}/\text{Cu}}^\circ + 0,06 \log \frac{1}{[\text{OH}^-]}$$

avec $E_{\text{CuOH}/\text{Cu}}^\circ = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ + 0,06 \log K_{s1}$

À pH = 14, le potentiel normal apparent $E_{\text{Cu(I)}/\text{Cu}}^{\circ'} = 0,52 + 0,06(-14,0) + 0,06 \log 1 = -0,32 \text{ V}$

– pour le couple Cu(II)/Cu, de la même manière, on trouve la relation :

$$E_{\text{Cu(OH)}_2/\text{Cu}}^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + 0,03 \log K_{s2}$$

Le potentiel normal apparent $E_{\text{Cu(II)}/\text{Cu}}^{\circ'} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + 0,03 \log K_{s2} + 0,06 \text{pOH}$

Soit à pH = 14, $E_{\text{Cu(II)}/\text{Cu}}^{\circ'} = -0,22 \text{ V}$

Les coordonnées des points figuratifs sur le nouveau diagramme sont :

– pour le cuivre métallique $\begin{cases} x = 0 \\ y = 0 \end{cases}$

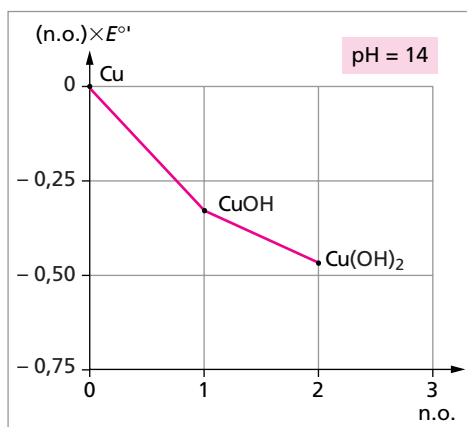
– pour l'hydroxyde de cuivre (I) :

$$\begin{cases} x = 1 \\ y = -0,32 \end{cases}$$

– pour l'hydroxyde de cuivre (II) :

$$\begin{cases} x = 2 \\ y = -0,44 \end{cases}$$

On peut donc tracer le diagramme ci-contre.



5.3. Utilisation

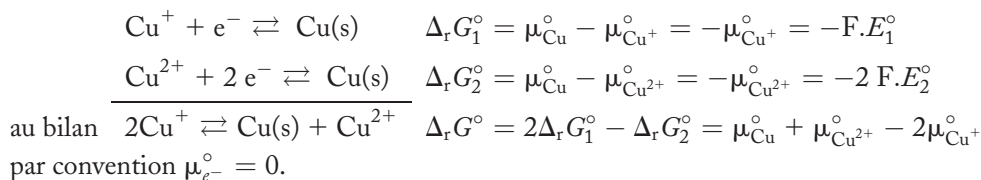
– On peut utiliser ces diagrammes pour déterminer des valeurs de potentiel standard. En effet, la pente du segment reliant deux points du diagramme de Frost est égale à la valeur du potentiel standard (ou du potentiel standard apparent à pH = 14). Soit un élément chimique A aux degrés d'oxydation n et m , $A(n)$ et $A(m)$. La pente entre les deux points

figuratifs vaut $\frac{n \cdot E_{A(n)/A}^\circ - m \cdot E_{A(m)/A}^\circ}{n - m} = E_{A(n)/A(m)}^\circ$.

Pour l'élément cuivre à pH = 0, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ = \frac{0,68 - 0,52}{2 - 1} = 0,16 \text{ V/ENH}$.

– L'utilisation la plus intéressante concerne l'étude de la stabilité des différentes espèces chimiques pour un élément donné.

Reprenons l'exemple du cuivre à pH = 0. On a trois degrés d'oxydation possibles 0, I et II. On peut donc étudier la réaction de dismutation du Cu(I) en Cu(0) et Cu(II) :



La réaction de dismutation se produit, déplacement vers la droite de l'équilibre, si $\Delta_r G^\circ < 0$. C'est le cas si le point M, d'ordonnée $y = \frac{\mu_{\text{Cu}}^\circ + \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\circ}{2F}$, se situe au-dessous du point représentant Cu^+ , avec $y_{\text{Cu}^+} = E_1^\circ = \frac{\mu_{\text{Cu}^+}^\circ}{F}$.

En effet,

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G^\circ &= 2F \cdot \left[\frac{\mu_{\text{Cu}}^\circ + \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\circ}{2F} - \frac{\mu_{\text{Cu}^+}^\circ}{F} \right] \\
 &= 2F \cdot [y_M - y_{\text{Cu}^+}],
 \end{aligned}$$

$\Delta_r G^\circ$ est du même signe que $y_M - y_{\text{Cu}^+}$. On constate sur la figure ci-contre que pour le cuivre le point M est bien en dessous du point figurant Cu^+ , la réaction de dismutation est donc favorisée à pH = 0 et le cuivre I n'est pas stable.

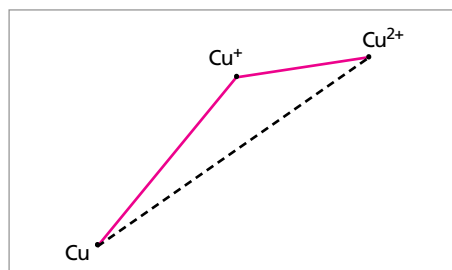
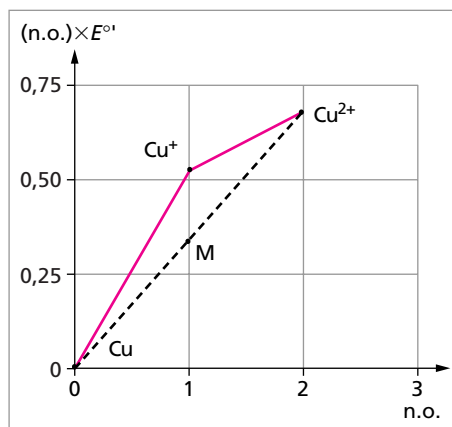
De façon équivalente, on voit qu'à pH = 14 le cuivre au degré d'oxydation I est stable puisque son point figuratif se trouve en dessous du segment reliant le cuivre 0 et le cuivre II. La réaction qui est favorisée thermodynamiquement est dans ce cas la réaction de médiamutation :



Une autre méthode consiste à observer les triangles entre les points figuratifs pour utiliser le diagramme de Frost et prévoir la stabilité d'une espèce donnée. Reprenons le diagramme à pH = 0, avec les trois espèces Cu, Cu^+ et Cu^{2+} . On peut dessiner un triangle en reliant les trois points figuratifs sur le diagramme. On obtient ainsi la figure ci-contre.

La pointe du triangle correspondant au point figurant Cu^+ est dirigée vers le haut. Cela signifie que la pente du segment reliant les points figuratifs de Cu et Cu^+ est plus grande que celle du segment reliant Cu^+ à Cu^{2+} . Or la pente du segment est égale au potentiel standard du couple constitué des deux extrémités du segment.

Donc $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) > E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$. L'espèce Cu^+ est à la fois l'oxydant et le réducteur le plus fort : elle va se dismuter. Elle n'est pas stable.



On peut en déduire une règle générale : si le triangle a sa pointe située au-dessus de sa base, ou encore sa pointe dirigée vers le haut, l'espèce figurée par cette pointe n'est pas stable. De manière générale, à partir du tracé du diagramme de Frost pour un élément donné, on pourra dire qu'une espèce est stable, si on ne peut pas tracer de triangle avec la pointe vers le haut figurant cette espèce et deux espèces l'entourant.

De la même manière, à $\text{pH} = 14$, le triangle reliant les points figurant Cu , CuOH et Cu(OH)_2 montrent que CuOH est stable (voir diagramme de Frost de Cu à $\text{pH} = 14$, pages précédentes). Si Cu seul et Cu(OH)_2 seuls sont stables, un mélange de ces deux espèces ne l'est pas et entraîne la formation de CuOH .

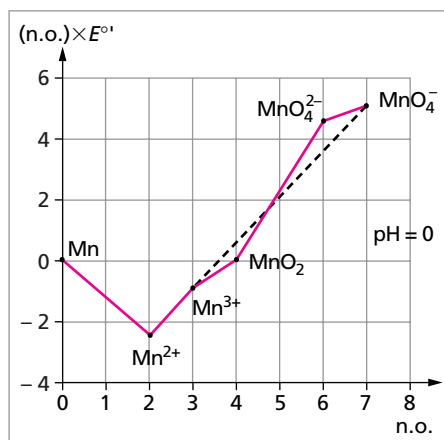
5.4. Diagramme de Frost du manganèse

À $\text{pH} = 0$, les espèces à prendre en compte sont Mn(s) , Mn^{2+} , Mn^{3+} , $\text{MnO}_2(\text{s})$, MnO_4^{2-} , MnO_4^- .

On obtient le diagramme ci-contre.

Les espèces stables à $\text{pH} = 0$ sont le manganèse solide Mn , le dioxyde de manganèse $\text{MnO}_2(\text{s})$ et les espèces dissoutes Mn^{2+} (ion manganèse II) et MnO_4^- (ion permanganate) à condition d'être seule en solution, en effet un mélange $\text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_4^-$ en solution aqueuse entraîne la formation de MnO_2 par médiamutation.

Les deux dernières espèces Mn^{3+} (ion manganèse III) et MnO_4^{2-} (ion manganate) ne sont pas stables en solution aqueuse à ce pH : elles se dismutent.



6. LES DIFFÉRENTS TYPES D'ÉLECTRODES

On a précédemment défini une électrode rédox ou demi-pile comme l'interface entre un conducteur électronique et un électrolyte (conducteur ionique) contenant un couple rédox.

On classe généralement les électrodes rédox en trois types :

- les électrodes constituées par un élément (métallique ou gazeux) en contact avec une solution contenant un ion issu de cet élément ;
- les électrodes constituées d'un métal M , recouvert d'une couche d'un de ses sels peu soluble MA , en contact avec une solution contenant l'anion A^- ;
- les électrodes formées par un métal inerte chimiquement en contact avec les deux espèces d'un couple rédox en solution.

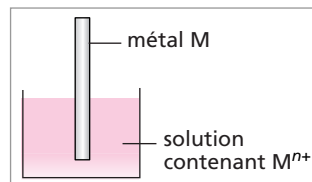
6.1. Électrodes du premier type

On distingue les électrodes à gaz (comme l'électrode normale à hydrogène vue précédemment) et les électrodes métalliques. Dans une électrode métallique, une tige d'un métal M plonge dans une solution contenant un cation issu de ce métal M^{n+} . Le couple rédox mis en jeu est M^{n+}/M de demi-équation :



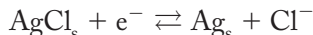
Le potentiel de l'électrode est donné par la loi de Nernst :

$$E = E_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log [M^{n+}]$$



6.2. Électrode de deuxième type

Le métal M est en contact avec l'un de ses sels peu soluble MA, plongé dans une solution contenant l'anion A^{x-} . On peut l'écrire conventionnellement : $M / MA(s) / A_{aq}^{x-}$. Prenons l'exemple de l'électrode $Ag/AgCl/Cl^-$. L'argent métallique est recouvert d'une couche de chlorure d'argent, sel peu soluble, plongeant dans une solution contenant des ions chlorure. Le couple rédox mis en jeu est $AgCl/Ag$:



Le potentiel est donné par la loi de Nernst :

$$E = E_{AgCl/Ag}^{\circ} + 0,06 \times \log \frac{1}{[Cl^-]}$$

avec $E_{AgCl/Ag}^{\circ} = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + 0,06 \times \log K_s (AgCl)$

Les électrodes de référence utilisées usuellement en travaux pratiques sont des électrodes de deuxième type.

Pour l'électrode au calomel, la chaîne électrochimique est : $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$

couple rédox : $Hg_2Cl_{2,s} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg_{\ell} + 2Cl^-$

dont le potentiel est donné par : $E = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{1}{[Cl^-]^2}$

Pour l'électrode au sulfate mercurieux, il s'agit de $Hg/Hg_2SO_4/SO_4^{2-}$.

6.3. Électrode de troisième type

Une tige métallique inerte chimiquement plonge dans une solution contenant les deux espèces d'un couple rédox. La tige métallique joue le rôle de collecteur d'électrons de la réaction vers le circuit extérieur. Le potentiel de l'électrode est fixé par le couple rédox présent en solution. On peut le calculer en appliquant la loi de Nernst pour ce couple rédox.

Exemple : un fil de platine plongeant dans une solution contenant des ions fer II et fer III constitue une électrode de troisième espèce. Son potentiel est calculé à partir de :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

7. DOSAGES RÉDOX

Les réactions d'oxydoréduction peuvent être utilisées pour des dosages dans la mesure où elles remplissent les conditions habituelles (réaction totale, unique et rapide).

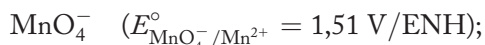
Les réactions de dosages rédox peuvent être suivies par **colorimétrie** ou par **potentiométrie**. Dans le premier cas, on repère l'équivalence par le changement de couleur d'un indicateur coloré d'oxydoréduction. Dans le second cas, on suit l'évolution de la différence de potentiel entre une électrode rédox, dont la valeur dépend des espèces dosées, et une électrode de référence de potentiel constant.

L'évolution du potentiel de l'électrode de travail enregistre une brusque variation à l'équivalence permettant de déterminer avec une grande précision le volume correspondant.

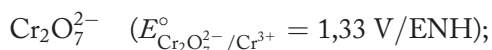
7.1. Principaux dosages rédox

Suivant l'agent titrant utilisé, on classe les dosages rédox par familles :

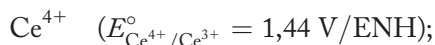
– les dosages manganométriques utilisant l'ion permanganate :



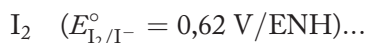
– les dosages chromimétriques avec l'ion dichromate :



– les dosages cérimétriques avec l'ion cérium IV :



– les dosages iodométriques avec le diiode :



7.2. Indicateurs colorés redox

Les indicateurs colorés rédox sont constitués par les deux formes conjuguées (de coloration différente) d'un couple rédox. Suivant les potentiels des solutions où ils sont placés, potentiel fixé par d'autres espèces en quantité plus importante, la forme oxydante ou réductrice est prédominante, et colore la solution.

Leur principe de fonctionnement est donc relativement identique aux indicateurs colorés acido-basiques.

- On repère l'équivalence à leur changement de couleur.
- Ils doivent être introduits en petite quantité pour ne pas perturber le dosage.
- Ils sont choisis en fonction de leur potentiel de virage, qui doit se situer dans la zone de saut de potentiel observé à l'équivalence.

Il faut tout même savoir, que les indicateurs colorés rédox sont souvent spécifiques à un type de dosage dans la mesure où ils sont associés à un agent titrant (empois d'amidon et diiode, orthophénantroline ferreuse et ions Fe^{2+}). Leur choix et leur emploi ne sera pas aussi simple que les indicateurs colorés acido-basiques.

Dans les dosages manganométriques, les ions MnO_4^- , de couleur violette, jouent à la fois le rôle d'agent titrant et d'indicateur coloré. Ils sont en effet réduits en ions Mn^{2+} incolores au cours du dosage. La première goutte de solution titrante en excès colore le milieu en rose et permet de repérer l'équivalence.

Le tableau suivant regroupe les principaux indicateurs colorés rédox.

nom	couleur		potentiel de virage (pH = 0)
	forme réduite	forme oxydée	
rouge neutre	incolore	rouge violet	0,24
bleu de méthylène	incolore	bleu	0,53
Iode - empois d'amidon	incolore	bleu	0,62
diphénylaminosulfonate de baryum	incolore	violet	0,84
Orthophénantroline ferreuse (ferroïne)	rouge	bleu pâle	1,06

7.3. Dosage potentiométrique. Exemple de courbe de dosage

Le principe des dosages potentiométriques avec notamment un schéma expérimental du montage et des détails techniques sur les électrodes est exposé plus loin dans l'ouvrage. Nous allons ici nous contenter, à travers un exemple classique, de donner l'allure théorique de la courbe du dosage cérimétrique d'une solution contenant des ions Fe^{2+} .

Soit une solution contenant des ions Fe^{2+} de titre inconnu. On ajoute une solution contenant des ions Ce^{4+} de titre connu.

Les couples rédox mis en jeu sont $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, avec :

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V/ENH} \quad \text{et} \quad E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} = 1,70 \text{ V/ENH}.$$

Il se produit la réaction : $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$

La constante d'équilibre de la réaction est égale à :

$$K = 10^{\frac{E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}}{0,06}} = 10^{\frac{1,70 - 0,77}{0,06}} = 3,2 \cdot 10^{15}$$

La différence des potentiels standard étant grande, on vérifie que la réaction est quasi totale.

La fraction d'équivalence x , fraction de la quantité de Ce^{4+} nécessaire pour neutraliser exactement Fe^{2+} , s'écrit :

$$x = \frac{n_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{introduit}}}{n_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{équivalent}}} = \frac{n_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{introduit}}}{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial}}} \Rightarrow n_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{introduit}} = x \times n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial}}$$

à l'équivalence $x = 1$.

- Solution initiale, pour $x = 0$: c'est une solution contenant des ions Fe^{2+} uniquement. Le potentiel est bas mais non calculable en théorie. Expérimentalement, comme il s'est formé une petite quantité d'ions Fe^{3+} par réaction avec le dioxygène dissous dans l'eau, on mesure une valeur de potentiel au début du dosage.

- Avant l'équivalence, pour $x < 1$: il reste des ions Fe^{2+} ; tous les ions Ce^{4+} introduits sont réduits. On a formé des ions Fe^{3+} et Ce^{3+} . C'est le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ majoritaire qui impose le potentiel et s'écrit selon la loi de Nernst :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\text{avec } [\text{Fe}^{2+}] = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial}} - n_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{introduit}}}{V_{\text{total}}} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial}} \times (1 - x)}{V_{\text{total}}} \text{ et } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{n_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{introduit}}}{V_{\text{total}}} = \frac{x \times n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial}}}{V_{\text{total}}}$$

d'où :

$$E = 0,77 + 0,06 \times \log \frac{x}{1 - x}$$

On remarque que pour $x = 0,5$, à la demi-équivalence, le potentiel est égal à :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V/ENH}$$

- À l'équivalence, $x = 1$: on a introduit autant d'ions Ce^{4+} qu'il y avait d'ions Fe^{2+} . Ces deux espèces sont consommées selon la réaction de dosage et deviennent ultra minoritaires. Cependant elles restent en quantités stœchiométriques et vérifient la relation :

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}] = \varepsilon$$

Par ailleurs, les quantités d'ions Fe^{3+} et Ce^{3+} formés peuvent être calculées par :

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial}}}{V_{\text{total}}}$$

L'expression du potentiel sera obtenue en combinant les lois de Nernst des deux couples rédox selon :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + 0,06 \times \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$2 \times E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + 0,06 \times \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \times \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right)$$

après simplification dans le logarithme, il vient :

$$E = \frac{1}{2} \times (E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ}) = \frac{1}{2} \times (0,77 + 1,70) = 1,24 \text{ V/ENH}$$

• Après l'équivalence, pour $x > 1$: tous les ions Fe^{2+} sont oxydés et il y a un excès de Ce^{4+} en plus des ions Fe^{3+} et Ce^{3+} formés jusqu'à l'équivalence. Le couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ permet de calculer le potentiel selon la relation :

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + 0,06 \times \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$\text{avec } [\text{Ce}^{4+}] = \frac{n_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{introduit}} - n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial}}}{V_{\text{total}}} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial}} \times (x - 1)}{V_{\text{total}}} \text{ et } [\text{Ce}^{3+}] = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial}}}{V_{\text{total}}}$$

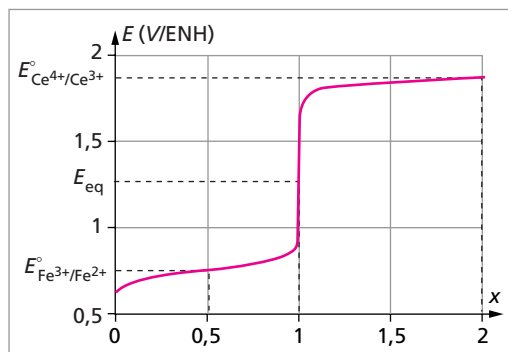
$$\text{d'où } E = 1,70 + 0,06 \times \log \frac{x - 1}{1} = 1,70 + 0,06 \times \log (x - 1)$$

On remarque qu'au double de l'équivalence, $x = 2$, le potentiel est égal à :

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} = 1,70 \text{ V/ENH}$$

La figure ci-contre représente l'évolution du potentiel en fonction de x .

La courbe $E = f(x)$ est bilogarithmique du type de celui rencontré pour le titrage d'un acide fort par une base forte. En particulier, la courbe présente des points d'inflexion à la demi-équivalence et à l'équivalence. On observe le saut de potentiel caractéristique permettant de repérer l'équivalence.



8. LES GÉNÉRATEURS ÉLECTROCHIMIQUES

Définition : Un générateur électrochimique est un dispositif permettant de produire de l'énergie électrique à partir d'une réaction chimique, c'est-à-dire de transformer de l'énergie chimique en énergie électrique.

8.1. Classification

On classe les générateurs en trois :

- les **piles** fournissent de l'énergie, mais une fois déchargées sont inutilisables ;
- les **accumulateurs** peuvent être rechargés électriquement ; ils sont donc constitués de systèmes rédox réversibles ;
- les **piles à combustibles** sont approvisionnées en réactifs au cours de leur fonctionnement, donc régénérées en continu.

8.2. Constitution

Un générateur électrochimique est constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte, soit **trois parties**, toutes déterminant les caractéristiques d'utilisation du générateur. Lorsque le générateur débite, il est le siège d'une réaction chimique d'oxydoréduction dont le bilan peut s'écrire : $ox_1 + red_2 \rightarrow red_1 + ox_2$

1- L'espèce chimique ox_1 est réduite lors de la décharge : elle constitue la **cathode** du générateur. C'est la **borne \oplus** du générateur en fonctionnement.

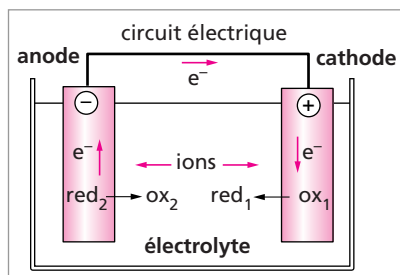
2- L'espèce chimique red_2 est oxydée, elle constitue l'**anode** du générateur : la **borne \ominus** .

3- L'électrolyte assure le passage des ions entre les électrodes.

Lorsque le générateur débite du courant :

- à la cathode $ox_1 + n_1 e^- \rightarrow red_1$
- à l'anode $red_2 \leftarrow ox_2 + n_2 e^-$

On retrouve l'équation bilan écrite précédemment. La réaction chimique qui se produit respecte le sens prévu par la thermodynamique ; la cathode est constituée par l'oxydant le plus fort, et l'anode par le réducteur le plus fort : $E_{ox1/red1} > E_{ox2/red2}$.



Remarque : l'électrode peut être en platine ou graphite, au contact avec l'espèce chimique électroactive (oxydant 1 ou réducteur 2). Dans ce cas, elle joue juste le rôle de contact électrique ou collecteur de courant. L'électrode est constituée alors par l'ensemble « métal collecteur + l'espèce chimique ».

– le terme « électrode » est utilisé de manière abusive dans les générateurs par rapport à la définition précédemment donnée d'une électrode redox. En effet, on devrait pour être plus rigoureux appeler « électrode » ou « demi-pile » l'interface électrolyte-électrode.

8.3. Écriture symbolique du générateur électrochimique

Un générateur est écrit conventionnellement :



- on place l'anode à gauche ;
- une séparation entre deux phases est schématisée par un trait vertical | ;
- une séparation (pont ou jonction liquide) entre deux phases liquides est schématisée par un double trait vertical || ou deux alignements verticaux de points : :

Si on respecte ces conventions, les électrons circulent dans le circuit extérieur de la gauche vers la droite (anode vers cathode), et les cations dans l'électrolyte de la gauche vers la droite également, lorsque le générateur débite.

Exemple : pile Daniell : $\ominus \text{Zn} | \text{Zn}_{\text{aq}}^{2+}, \text{SO}_{4\text{aq}}^{2-} || \text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}, \text{SO}_{4\text{aq}}^{2-} | \text{Cu} \oplus$

pile Leclanché : $\ominus \text{Zn} | \text{ZnCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{gel} | \text{MnO}_2 | \text{C} \oplus$

La cathode dans la pile Leclanché est constituée par du dioxyde de manganèse (oxydant) en contact avec une tige de carbone graphite qui joue le rôle de collecteur d'électrons.

8.4. Force électromotrice du générateur (f.e.m.)

La force électromotrice du générateur est la somme de trois termes :

- un terme **thermodynamique**, la différence de potentiel entre les deux couples rédox mis en jeu

$$E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

- un terme **cinétique**, les surtensions anodique et cathodique, dont la signification sera donnée plus tard ;
- un terme **ohmique**, la chute ohmique due à la résistance interne (électrolyte) du générateur.

$$\text{f.e.m.} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} - \eta_a + \eta_c - R \times I$$

La f.e.m. sera donc d'autant plus grande que les couples rédox choisis auront des propriétés rédox différentes (fort oxydant associé avec un réducteur puissant), que les surtensions seront faibles (systèmes rapides) et que la chute ohmique de l'électrolyte sera faible (bonne conductivité).

Nous verrons plus loin d'autres caractéristiques importantes des générateurs électrochimiques (capacité massique et volumique, puissance disponible...).

8.5. Principales piles usuelles

• Pile Daniell

Ce n'est pas à proprement parler une « pile usuelle » puisqu'elle n'est pas utilisée en pratique comme générateur électrochimique. Cependant comme elle est étudiée théoriquement en

tant qu'exemple de générateur ; elle doit être connue. Elle est constituée par l'association de deux demi-piles : cuivre (Cu/Cu^{2+}) et zinc (Zn/Zn^{2+}).

Écriture symbolique :

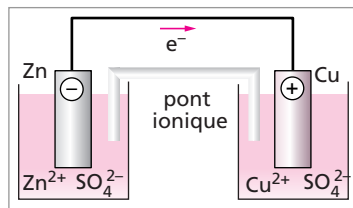


Lorsque la pile débite, les réactions sont

à l'anode : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

à la cathode : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

bilan $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$



On obtient une f.e.m. d'environ 1,1 V. Cette pile n'est pas utilisable car dès qu'elle débite, elle présente une chute ohmique importante (pour $i \cong 40 \text{ mA}$, f.e.m. $\cong 1,1 - 0,95 = 0,15 \text{ V}$!).

• Pile Leclanché (pile saline)

Une pile saline est constituée :

- d'une anode en zinc (qui joue aussi le rôle de boîtier de la pile) ;
- d'une cathode en MnO_2 , en réalité poudre noire ($\text{MnO}_2 + \text{noir de carbone}$) avec un collecteur d'électron en graphite ;
- d'un électrolyte gélifié contenant une solution de NH_4Cl et/ou ZnCl_2 en gel.

Le terme de « pile saline » vient de la nature de l'électrolyte, le chlorure d'ammonium, qui a des propriétés acides (saline = acide). Comme l'électrolyte est un gel contenant les sels de chlorure, on emploie le terme de « pile sèche » pour la désigner. L'utilisation d'un électrolyte gélifié évite les problèmes d'écoulement.

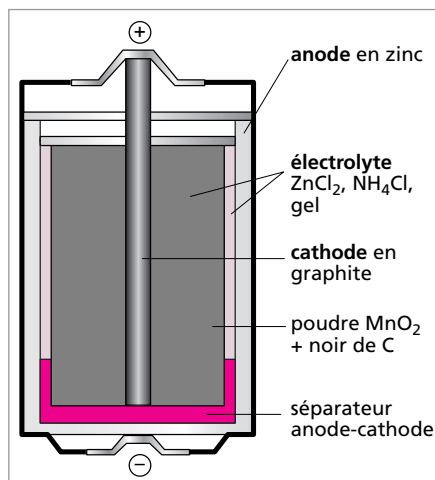
Écriture symbolique : $\ominus \text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl}, \text{ZnCl}_2, \text{gel} | \text{MnO}_2 | \text{C} \oplus$

La réaction à l'anode : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

La réaction à la cathode : $\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})$

bilan $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{MnO}(\text{OH})$

La f.e.m. disponible est de **1,5 V**. Le réactif limitant (décharge de la pile) est le dioxyde de manganèse. Lorsque la pile est usée, il se dégage du dihydrogène d'où une surpression dans la pile avec écoulement possible. Il faut donc enlever les piles des appareils quand ils ne sont pas utilisés.



• Piles alcalines

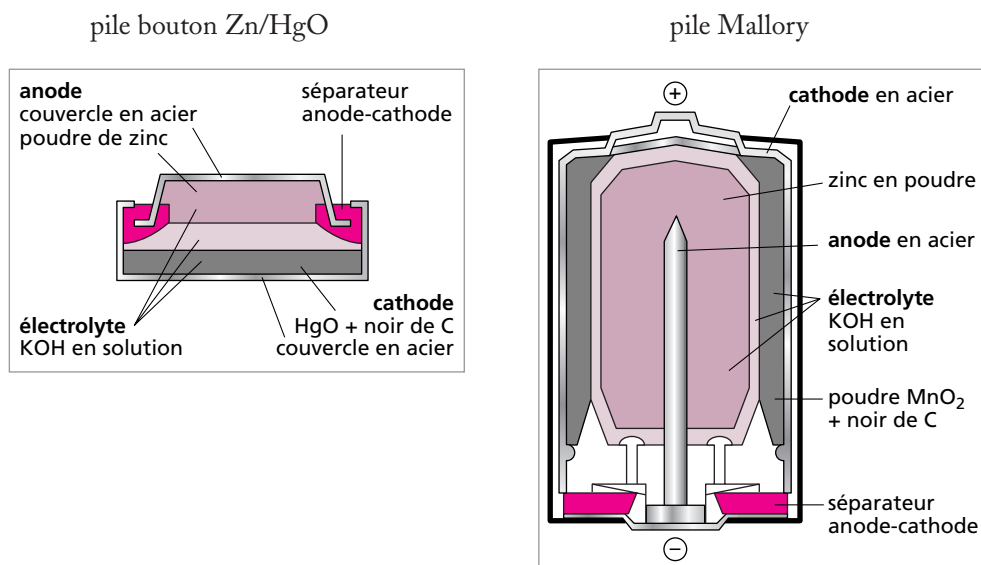
Dans les piles alcalines, on retrouve les mêmes réactifs que pour les piles salines, zinc à l'anode et oxyde métallique (MnO_2 par exemple) à la cathode, mais l'électrolyte utilisé est constitué d'un gel de KOH saturé en ion zincate Zn(OH)_4^{2-} . Le terme de « pile alcaline » signifie donc que l'électrolyte est basique (alcalin = base). On distingue la pile Ruben-Mallory (oxyde de manganèse) et les piles dites « bouton » (oxyde de mercure ou d'argent), plus petites.

Écritures symboliques :

$\ominus \text{Zn} | \text{KOH} | \text{MnO}_2 | \text{collecteur} \oplus$

$\ominus \text{Zn} | \text{KOH} | \text{HgO} | \text{collecteur} \oplus$

$\ominus \text{Zn} | \text{KOH} | \text{Ag}_2\text{O} | \text{collecteur} \oplus$



Pour la pile Mallory, à l'anode : $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-} + 2\text{e}^-$
à la cathode : $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO(OH)} + \text{OH}^-$
Pour les piles bouton, à l'anode : $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-} + 2\text{e}^-$
à la cathode : $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$
ou $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$

Les piles alcalines possèdent de meilleures performances que les piles salines. Elles sont utilisées dans les dispositifs fonctionnant de manière continue (radio, walkman ...) et nécessitant une intensité importante.

La f.e.m. disponible est encore de 1,5 V pour la pile Mallory (mêmes espèces rédox que la pile saline) ; elle vaut 1,35 V pour la pile à l'oxyde de mercure. Cette dernière pile, comme la pile à l'oxyde d'argent, est utilisée dans les dispositifs miniatures (montres, ...) du fait de sa grande capacité volumique. Mais la présence d'oxyde de mercure II la rend toxique.

• Piles au lithium

C'est une nouvelle génération de piles électrochimiques déjà utilisées, mais encore en plein développement, au stade de la recherche. Le lithium est un métal très prometteur pour deux raisons : c'est le métal le plus électronégatif ($E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^\circ = -3,03 \text{ V/ENH}$) d'où la possibilité d'obtenir des générateurs une f.e.m. importante ; c'est le troisième élément de la classification (faible masse atomique) d'où un gain énorme de capacité massique et volumique. Cependant, à cause de sa très grande réactivité vis-à-vis de l'eau, il faut prévoir des solutions électrolytes organiques. L'anode est donc en lithium ; la cathode est constituée d'un oxyde métallique (MnO_2 , V_2O_5 ...), ou bien elle peut être liquide (SOCl_2 ...) ; l'électrolyte enfin peut être un halogénure de lithium (Li^+X^-) dissous dans un solvant organique ou insérer dans un séparateur polymère.

Écritures symboliques : $\ominus\text{Li}|\text{Li}^+, \text{Br}^-$ dans solvant organique $|\text{SOCl}_2|$ collecteur \oplus
ou $\ominus\text{Li}|\text{Li}^+, \text{ClO}_4^-$ dans solvant organique $|\text{MnO}_2|$ collecteur \oplus

À l'anode : $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$

À la cathode : réduction de l'oxydant $4\text{Li}^+ + 2\text{SOCl}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + \text{S} + 4\text{LiCl}$
ou intercalation de l'ion lithium (Li^+) dans l'oxyde métallique.

• Récapitulatif

Le tableau ci-dessous rassemble les éléments constitutifs des piles évoquées ainsi que leurs performances.

type de pile		pile saline	pile alcaline			pile au lithium
constituants	anode	Zn	Zn	Zn	Zn	Li
	électrolyte	NH_4Cl et/ou ZnCl_2 en gel	KOH	KOH	KOH	LiX dans solvant organique
	cathode	MnO_2	MnO_2	HgO	Ag_2O	MnO_2 ou SOCl_2
f.e.m. (V)		1,5	1,5	1,35	1,55	3,5
énergie massique (W.h.kg^{-1})		100	100	123	136	660
énergie volumique (W.h.cm^{-3})		0,18	0,24	0,50	0,55	1,24
utilisation		intermittente	intensive	miniaturisation		électronique
		grand public		professionnels et grand public		
% de piles vendues		42 %	53 %	5 %		

8.6. Accumulateurs

Les accumulateurs sont des appareils réversibles, fonctionnant en récepteur pendant la charge et en générateur d'énergie pendant la décharge. Dans un accumulateur, les deux systèmes électrochimiques (anode et cathode) sont réversibles et les réactions mises en jeu à la charge sont les réactions inverses de celles qui se produisent à la décharge. On distinguent actuellement les accumulateurs au plomb et les accumulateurs alcalins.

• Accumulateur au plomb

Ils sont, de loin, les plus importants d'un point de vue économique. Ils représentent 60 % du marché des générateurs électrochimiques en France (2/3 dans les automobiles pour le démarrage).

L'accumulateur au plomb est constitué :

- d'une anode en plomb (plaque de plomb) ;
- d'une cathode en plomb recouverte de dioxyde de plomb PbO_2 ;
- d'une solution électrolytique H_2SO_4 à 6 mol.L^{-1} (faible résistivité).

Le plomb se trouve au degré d'oxydation IV à la cathode et 0 à l'anode. Lors de la décharge de l'accumulateur, le plomb est réduit au degré II à la cathode, est oxydé au degré II également à l'anode. Des ions Pb^{2+} sont donc produits et en présence d'ions SO_4^{2-} (électrolyte) ils forment un précipité insoluble de sulfate de plomb.

Écriture symbolique : $\ominus \text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbO}_2 | \text{Pb} \oplus$

ou plutôt $\ominus \text{Pb} | \text{PbSO}_4 | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbSO}_4 | \text{PbO}_2 | \text{Pb} \oplus$

Lorsque l'accumulateur débite,

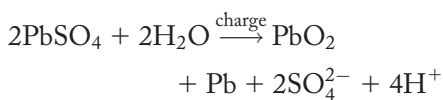
à l'anode : $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^-$

à la cathode : $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

bilan $\text{PbO}_2 + 2 \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + \text{Pb} \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

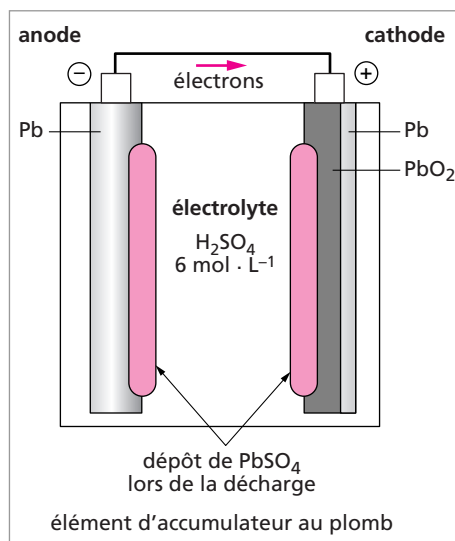
Le PbSO_4 solide se dépose sur les électrodes. La f.e.m. d'un accumulateur au plomb est d'environ 2 V. Son énergie massique est de 35 à 40 W.H.kg^{-1} , valeur assez moyenne à cause de la masse élevée du plomb (élément lourd). Cependant cette limitation en capacité est largement compensée par le prix de fabrication très intéressant de ces accumulateurs au plomb.

À la charge, la réaction bilan est inversée, soit :



Une des caractéristiques importantes des accumulateurs, est le nombre de cycles charge-décharge qu'ils peuvent subir. Il est de 1 000 (à 80 %) pour les meilleurs accumulateurs au plomb actuels.

Cependant pendant la charge de l'accumulateur, la d.d.p. imposée ($> 2,1 \text{ V}$) entraîne également l'électrolyse de l'eau comme réaction parasite. Le dégagement gazeux observé en fin de charge est la conséquence de cette électrolyse. C'est pourquoi il faut régulièrement vérifier le niveau du liquide électrolytique contenu dans les accumulateurs.

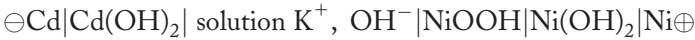


Les batteries de démarrage associent six accumulateurs au plomb en série. La d.d.p. disponible est alors de 12 V.

Les accumulateurs au plomb présentent quelques défauts comme leur utilisation limitée aux basses températures (risque de gel de l'électrolyte), leur faible énergie massique et surtout la pollution engendrée par l'emploi du plomb.

• Accumulateurs alcalins

Comme leur nom l'indique, ils contiennent un électrolyte basique (KOH conc.). Le plus répandu est l'accumulateur nickel-cadmium dont l'écriture symbolique est :



Lors de la décharge, à l'anode : $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$

à la cathode : $\text{NiO}(\text{OH}) + \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$

La f.e.m. est d'environ 1,3 V. Il possède des caractéristiques supérieures à celles de l'accumulateur au plomb (plus puissant, plus grande capacité, meilleure cyclabilité), ainsi qu'une gamme de température d'utilisation plus étendue (jusqu'à -40°C contre -20°C pour ceux au plomb). Mais son prix est plus élevé.

On peut citer pour finir d'autres types d'accumulateurs alcalins : l'accumulateur nickel-fer, l'accumulateur nickel-zinc...

• Récapitulatif

Caractéristiques		Plomb	Nickel-cadmium
Constituants	Anode	Pb	Cd
	Électrolyte	H_2SO_4 6 mol.L ⁻¹	KOH concentré
	Cathode	PbO ₂	NiO(OH)
f.e.m. (V)		2 V	1,3 V
Énergie massique (W.h.kg ⁻¹)		35 à 40	55
Énergie volumique (W.h.cm ⁻³)		0,08	0,06 à 0,1
Utilisation		démarrage, alimentation secours	came scope, téléphone, voiture électrique
Nombre de cycle 80 % PDC		1 000	2 000
Température d'utilisation		-20°C à 50°C	-40°C à 60°C

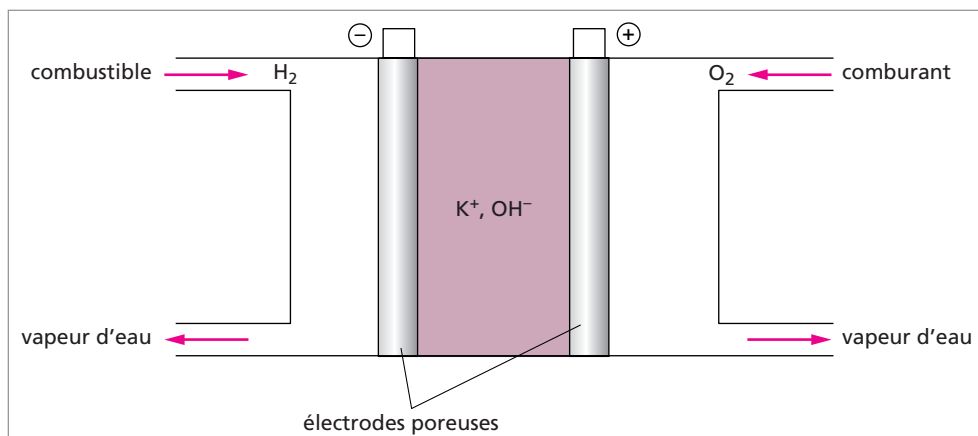
8.7. Piles à combustible

Le principe des piles à combustible est d'alimenter en permanence la pile en réactifs tout en éliminant les produits formés. Les réactions mises en jeu sont simples en théorie, mais l'aspect pratique et technologique de ces générateurs est complexe, ce qui rend leur utilisation difficile. Promis à un bel avenir, ils en sont encore au stade de la recherche ou du prototype. On peut citer tout de même quelques applications dans le domaine spatial et militaire.

• Pile hydrogène-oxygène

Les électrodes métalliques, constituées d'un métal poreux, servent de collecteur d'électrons. À l'anode, le réducteur est le dihydrogène. À la cathode, l'oxydant est le dioxygène. L'électrolyte est constitué d'une solution concentrée de potasse à 5 mol.L^{-1} .

Écriture symbolique : \ominus électrode $|\text{H}_2|$ solution $\text{K}^+, \text{OH}^- | \text{O}_2$ électrode \oplus



Lorsque la pile débite, à l'anode : $\text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

à la cathode : $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

bilan $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Le bilan se ramène donc à la synthèse de l'eau, seul produit formé lorsque la pile fonctionne. La f.e.m. obtenue, en théorie égale à 1,23 V, est en réalité inférieure au volt. Les réactions qui se produisent sont lentes, il faut donc utiliser des catalyseurs coûteux (électrodes en nickel ou platine). Les problèmes techniques sont aussi liés à la présence de vannes et de pompes en milieu corrosif pour injecter les réactifs en continu.

On peut citer d'autres piles à combustibles : l'oxydant est toujours le dioxygène pur ou le dioxygène de l'air, le combustible peut être du méthanol, du carbonate fondu ..., l'électrolyte peut être une solution acide (H_3PO_4) ou une céramique ...

9. CINÉTIQUE DES RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION. ÉLECTROLYSE. COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL

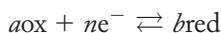
Jusqu'à présent, nous avons étudié les réactions d'oxydoréduction d'un point de vue thermodynamique : notion de potentiel redox, loi de Nernst, diagramme potentiel-pH, piles électrochimiques...

Cependant, les phénomènes cinétiques dans les réactions d'oxydoréduction, sont importants pour expliquer la métastabilité d'oxydants forts (MnO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) en solution aqueuse par exemple, ou encore l'existence de surtension dans les générateurs modifiant la f.e.m. disponible.

Le tracé des courbes intensité-potentiel permet de caractériser la cinétique des systèmes électrochimiques.

9.1. Vitesse des réactions électrochimiques

Considérons la réaction d'oxydoréduction suivante se produisant à l'interface entre une électrode et le milieu électrolytique :



Cette réaction correspond au transfert de n électrons entre les deux phases. La vitesse de la réaction de réduction (\rightarrow), peut s'écrire :

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dN_{\text{ox}}}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{dN_{\text{red}}}{dt}$$

N_{ox} et N_{red} sont les quantités d'oxydants et de réducteurs transformées pendant dt . En utilisant le paramètre avancement ξ , on pose :

$$d\xi = -\frac{dN_{\text{ox}}}{a} = \frac{dN_{\text{red}}}{b} = -\frac{dN_e}{n}$$

Finalement la vitesse devient : $v = -\frac{1}{n} \cdot \frac{dN_e}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$

Si pendant le temps dt , il circule la charge dQ d'électrons échangés à l'électrode, on peut relier dQ et $d\xi$:

$$dQ = (-dN_e) \cdot F = nFd\xi$$

Et le courant i :

$$i = \frac{dQ}{dt} = \frac{nFd\xi}{dt}$$

D'où la relation $i = nFv$

Le courant circulant dans l'électrode, qui est une grandeur mesurable expérimentalement, est directement lié à la vitesse de la réaction de transfert de charge, donc d'oxydoréduction, qui se produit.

Remarque : la quantité de matière transformée chimiquement, donc le courant mesuré, dépend de la surface S de l'électrode. En général, pour s'affranchir de ce problème, on utilise plutôt comme grandeur la densité de courant j qui est le rapport $\frac{i}{S}$.

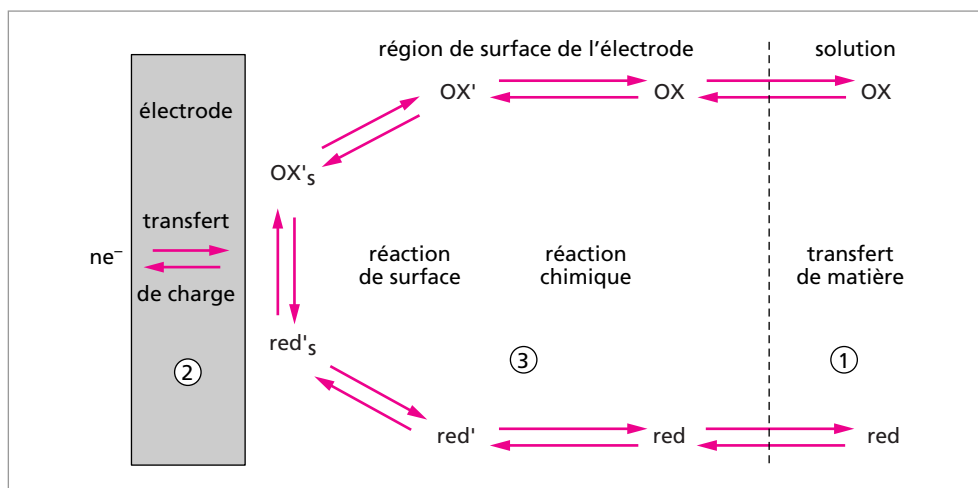
9.2. Mécanisme des réactions électrochimiques

Les différentes étapes pouvant intervenir au cours d'une réaction d'oxydoréduction à l'interface électrode-solution sont schématisées ci-après.

Les réactions électrochimiques sont constituées d'étapes élémentaires successives.

① **Transfert de matière :** transport des espèces électroactives de la solution vers la surface de l'électrode (apport des réactifs) ou dans le sens inverse (départ des produits). On distingue trois modes de transport de matière en solution :

– la **migration** qui correspond à un déplacement des ions sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique ;



– la **diffusion** qui est un déplacement de matière sous l'effet d'un gradient de concentration provoqué par la réaction électrochimique (disparition des réactifs et apparition des produits), d'où une valeur de la concentration différente à la surface de l'électrode et dans la solution ;

– la **convection** qui regroupe tous les autres modes de déplacement (agitation mécanique, gradient de température, de pression ...).

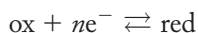
② **Transfert de charge** : transfert des électrons à l'interface de l'électrode, dans la zone d'épaisseur $\approx 1 \text{ nm}$ appelée « double couche ».

③ **Réactions de surface et réactions chimiques** : les réactions de surface sont l'adsorption des réactifs et la désorption des produits formés ; il peut se produire des réactions chimiques avant ou après le transfert de charge.

Les deux premières étapes seront étudiées dans la suite du résumé. En effet, si une de ces deux étapes constitue l'étape limitante cinétiquement, l'étude pratique des courants d'électrodes donne des résultats caractéristiques. Nous distinguerons d'une part le cas où le transfert de charge est limitant, et d'autre part le cas où le transfert de matière limite la vitesse de la réaction (vitesse de diffusion).

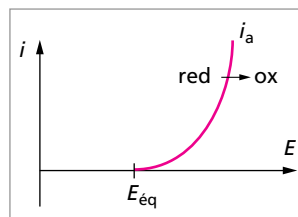
9.3. Courbes intensité-potentiel. Cinétique du transfert de charge

On étudie la cinétique du transfert de charge à l'électrode, en supposant que ce soit l'étape limitante du processus électrochimique. Soit un couple rédox :

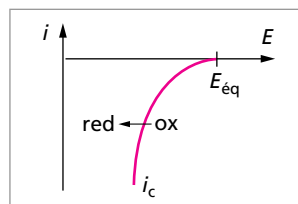


Le potentiel d'une électrode plongeant dans une solution contenant les espèces de ce couple est déterminé par la loi de Nernst. C'est le potentiel d'équilibre E_{eq} qui dépend des concentrations et éventuellement du pH. Si on veut réaliser l'oxydation du réducteur du couple, réaction $\text{red} \rightarrow \text{ox} + ne^-$, il faut imposer un potentiel $E > E_{\text{eq}}$. On mesure

l'intensité i du courant traversant l'électrode. Ce courant d'oxydation est noté i_a (courant anodique) ; par convention les courant d'oxydation sont positifs : $i_a > 0$. L'évolution du courant d'électrode i en fonction du potentiel imposé E , est représentée ci-contre.



De la même manière, si on impose un potentiel $E < E_{eq}$, on réalise la réduction $ox + n e^- \rightarrow red$. Le courant de réduction mesuré, i_c (courant cathodique), est par convention négatif. On obtient une courbe intensité-potentiel schématisée ci-contre.



• Surtension

Expérimentalement, le courant i_a , pour lequel la réaction d'oxydation a lieu, devient mesurable à un potentiel E supérieur au potentiel d'équilibre E_{eq} . Même phénomène pour i_c .

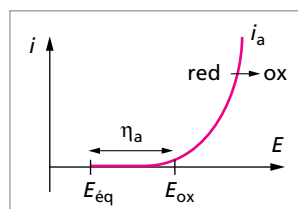
On appelle **surtension** η la différence entre le potentiel appliqué à l'électrode pour réaliser effectivement l'oxydation (ou la réduction) avec un courant détectable, et le potentiel d'équilibre :

$$\eta = E - E_{eq}$$

On peut représenter schématiquement la surtension sur la branche anodique de la courbe intensité-potentiel ci-contre.

On distingue la surtension anodique :

$$\eta_a = E_{ox} - E_{eq}$$



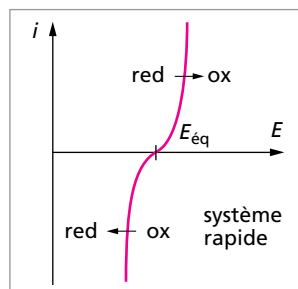
et la surtension cathodique :

$$\eta_c = E_{red} - E_{eq}$$

L'existence de surtension entraîne une distinction entre deux cas typiques, les systèmes dits « rapides » pour lesquels la surtension est faible, et les systèmes « lents » pour lesquels la surtension est grande.

• Système rapide

S'il suffit d'imposer un potentiel légèrement supérieur $E > E_{eq}$ à la valeur d'équilibre E_{eq} donnée par la loi de Nernst pour enregistrer un courant anodique i_a élevé, ou symétriquement un potentiel légèrement inférieur $E < E_{eq}$ pour obtenir un courant i_c élevé, on dit que le système rédox (électrode + couple) est rapide. On observe la courbe intensité-potentiel caractéristique ci-contre.



Cette courbe peut être considérée comme la superposition de deux cas particuliers :

- l'étude d'une solution contenant le réducteur seul que l'on oxyde (courbe 1) ;
- l'étude d'une solution contenant l'oxydant seul que l'on réduit (courbe 2).

Dans une solution contenant les deux espèces du couple redox, l'électrode est le siège d'une oxydation et d'une réduction simultanément. Le courant mesuré est la somme algébrique :

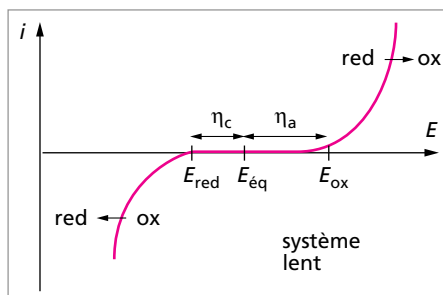
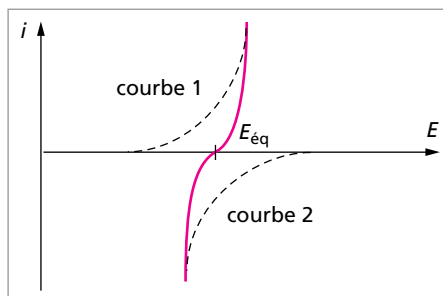
$$i = i_a + i_c$$

Pour $i = 0$, soit $i_a = -i_c$, le potentiel prend la valeur $E = E_{eq}$ donné par la loi de Nernst.

Remarque : un tel système est appelé réversible puisque les deux réactions se produisent simultanément.

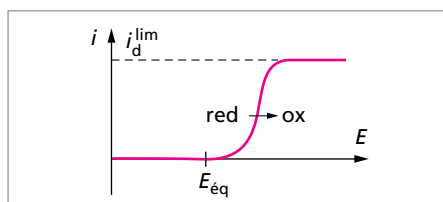
• Système lent

Dans le cas d'un système lent, il n'existe pas de valeur de potentiel pour laquelle l'oxydation et la réduction aient lieu simultanément. Si l'on considère le système à l'équilibre caractérisé par le potentiel E_{eq} , il faut lui appliquer une forte surtension η_a pour réaliser l'oxydation avec un courant non négligeable ; c'est aussi le cas pour la réduction ($|\eta_c|$ élevée). Un tel système donne une courbe intensité-potentiel caractéristique schématisée ci-contre.



9.4. Phénomènes de transport. Courant de diffusion

Lorsque l'on impose un potentiel E bien supérieur au potentiel d'équilibre E_{eq} à un système électrochimique, le processus de transfert de charge n'est plus l'étape cinétiquement limitante. C'est le processus de transfert de matière qui devient en général limitant. La vitesse de diffusion de l'espèce électrochimique réagissant à l'électrode (espèce électroactive) est égale à la vitesse de disparition suite à la réaction redox. On observe un courant limite i_{lim} , la courbe intensité-potentiel présente un « palier de diffusion » ou une vague.



Pour simplifier les phénomènes, on se place dans des conditions de diffusion pure. Pour cela, on rend le courant de migration négligeable par ajout dans le milieu d'un électrolyte indifférent, électrolyte support, en grande quantité. La quasi-totalité du courant d'électrolyse résulte de la diffusion des espèces électroactives.

L'intensité de diffusion est proportionnelle à la différence de concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution et à la surface de l'électrode :

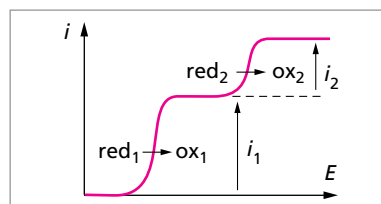
$$i_d = nFk_d(C_S - C_{\text{él}})$$

C_S : concentration dans la solution

$C_{\text{él}}$: concentration à la surface de l'électrode

Lorsque $C_{\text{él}}$ devient nulle, le courant tend vers une valeur limite i_d^{lim} . La vitesse de diffusion ne permet plus d'approvisionner la surface de l'électrode en espèce électroactive.

Remarque : lorsque deux espèces électrochimiques peuvent être oxydées successivement sur une électrode, on observe deux vagues d'oxydation. Il y a additivité des intensités limites $i_{\text{total}} = i_1 + i_2$.

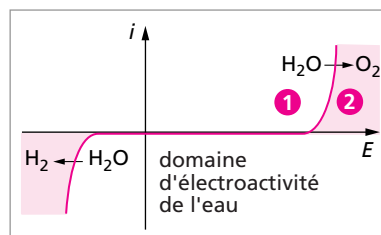


9.5. Électrolyse

Les courbes intensité-potentiel trouvent leur application par exemple pour l'électrolyse.

• Domaine d'électroactivité du solvant

Lorsque les réactions rédox qui se produisent à l'électrode mettent en jeu le solvant, l'intensité du courant n'est pas limitée, l'approvisionnement en espèce électrochimique est immédiat. On observe deux barrières de potentiel qui constituent le « mur du solvant ».



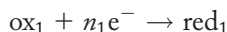
La région située entre les deux barrières de potentiel constitue le domaine d'électroactivité du solvant considéré. Toute espèce pour laquelle l'oxydation ou la réduction peut se produire dans ce domaine (zone 1) est donc électroactive dans le solvant. Par contre une espèce dont le potentiel d'oxydation est supérieur à celui du solvant ne pourra pas subir d'oxydation (zone 2), le solvant étant oxydé avant elle.

L'étendu du domaine d'électroactivité dépend fortement du type d'électrode employé. Dans l'eau sur électrode de platine, le domaine d'électroactivité est de l'ordre de 1,8 V.

• Tension d'électrolyse

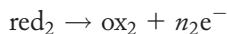
L'allure des courbes intensité-potentiel permet de prévoir la valeur de tension minimale à appliquer aux bornes d'un électrolyseur.

Si à la cathode se produit la réduction de l'oxydant 1 :



représenté par la branche cathodique dans le diagramme suivant.

Si à l'anode se produit l'oxydation du réducteur 2 :



représenté par la branche anodique.

La tension minimale à appliquer doit tenir compte des potentiels d'équilibre nernstiens, mais aussi des deux surtensions anodique et cathodique minimales :

$$U_{\min} = (E_{\text{th}1} + \eta_a^{\min}) - (E_{\text{th}2} + \eta_c^{\min})$$

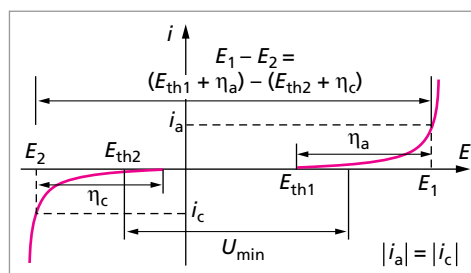
En pratique, il faut en plus tenir compte de la chute ohmique dans l'électrolyseur due à la résistance de l'électrolyte, et la tension appliquée $U_{\text{électrolyse}}$ sera supérieure à $(E_1 - E_2)$ sur le diagramme :

$$U_{\text{électrolyse}} = (E_{\text{th}1} + \eta_a^{\min}) - (E_{\text{th}2} + \eta_c^{\min}) + R \times i$$

$$U_{\text{électrolyse}} = (E_{\text{th}1} - E_{\text{th}2}) + (\eta_a^{\min} - \eta_c^{\min}) + R \times i$$

soit un terme thermodynamique, un terme cinétique et un terme de chute ohmique.

De la même manière, si on impose une valeur de courant traversant l'électrolyseur, $|i_a| = |i_c|$, le graphe précédent indique la valeur de la tension aux bornes de l'électrolyseur sans tenir compte de la chute ohmique.

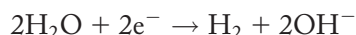


9.6. Application

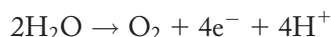
• Électrolyse de solutions aqueuses de NaCl

Une étude thermodynamique des couples rédox susceptibles d'intervenir montre que cette électrolyse devrait se ramener à l'électrolyse de l'eau.

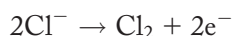
À la cathode réduction de l'eau :



À l'anode, on devrait observer l'oxydation de l'eau :



mais il se produit l'oxydation des ions chlorure :



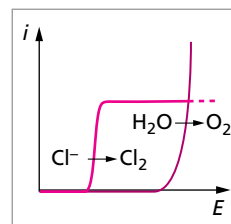
Cl_2	Cl^-	1,36 V/ENH
O_2	H_2O	1,23 V/ENH
H_2O	H_2	0,00 V/ENH
Na^+	Na	-2,71 V/ENH

Il y a inversion cinétique des deux couples rédox, le couple Cl_2/Cl^- est plus rapide, comme on peut le schématiser sur les courbes intensité-potentiel ci-contre.

L'oxydation de Cl^- se produit la première. Cependant si l'intensité d'électrolyse devient trop importante, supérieure au palier de diffusion, on réalise à la fois l'oxydation de Cl^- et de H_2O .

La synthèse industrielle du dichlore peut donc être réalisée à partir d'électrolyse de solution aqueuse de chlorure de sodium.

L'anode choisie est en titane. En effet sur ce métal, la surtension de l'eau est très grande (début d'oxydation à environ 2,5 V), alors que la surtension du couple Cl_2/Cl^- est faible. L'électrolyse a de nombreuses applications dans l'industrie, comme l'élaboration de produits, la purification, la protection par dépôt électrolytique... Cependant, cette technique consommatrice d'énergie électrique est réservée à l'élaboration de produits pour lesquels il n'existe pas d'autres alternatives.



• Synthèses électrochimiques

– Pour les métaux très électropositifs, on réalise l'électrolyse de leurs sels fondus car ils sont trop réactifs vis-à-vis de l'eau. On parle d'**électrolyse ignée**. On prépare par cette méthode l'aluminium, le sodium, le potassium, le lithium, le magnésium, le calcium...

– Pour les métaux moyennement réducteurs, comme le zinc ou le chrome par exemple, on réalise une électrolyse en solution aqueuse dans des conditions adaptées. Pour le zinc, l'anode est en plomb, la cathode en aluminium et l'électrolyte est une solution aqueuse de sulfate de zinc.

– Enfin on synthétise par électrolyse les oxydants puissants comme le fluor (électrolyse d'un mélange fondu HF/KF), le chlore, les peroxydisulfates (électrolyse de H_2SO_4), le peroxyde d'hydrogène, l'hypochlorite et le chlorate de sodium, le permanganate de potassium (électrolyse d'une solution de manganate dans la potasse à 60 °C)... Pour beaucoup de métaux ou réactifs chimiques cités ci-dessus, la synthèse électrochimique est la seule voie possible.

• Électrolyse « chlore soude »

L'électrolyse des solutions aqueuses de chlorure de sodium permet d'obtenir d'importants réactifs de l'industrie chimique : le chlore Cl_2 , la soude NaOH et l'hydrogène H_2 selon le bilan :



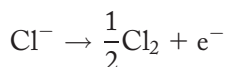
Le procédé électrochimique assure plus de 90 % de la production de chlore, qui est considéré comme un des grands produits de base de la chimie minérale (production mondiale d'environ 40 Mt/an).

Il existe actuellement trois procédés d'électrolyse :

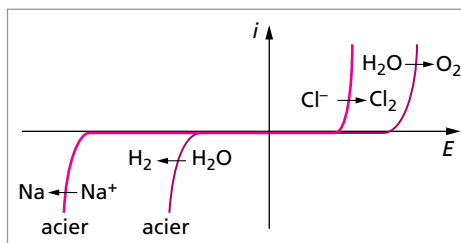
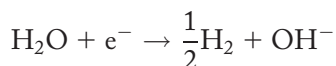
- procédé avec cellule à diaphragme (50 % de la production mondiale) ;
- procédé avec cellule à cathode de mercure (35 %) ;
- procédé avec cellule à membrane (15 %).

Cellule à diaphragme. Les réactions aux électrodes s'écrivent :

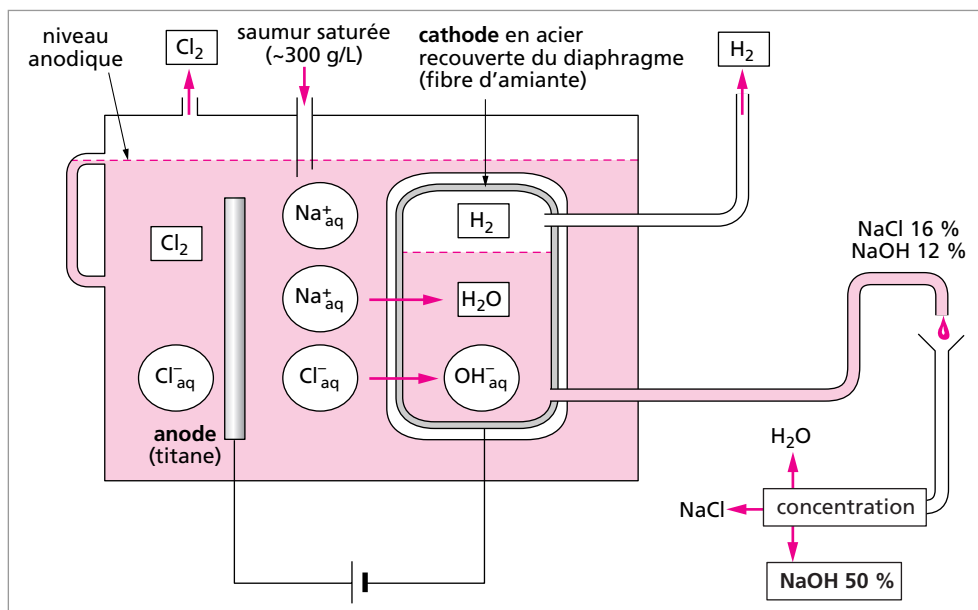
– anode : oxydation des ions chlorure



– cathode : réduction de l'eau



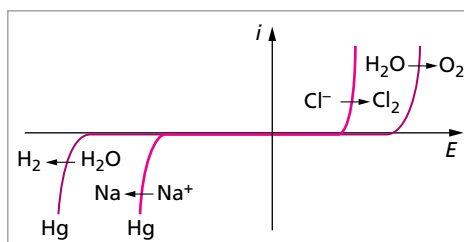
Pour éviter le mélange des solutions anodique et cathodique, on les sépare par un diaphragme poreux. En effet, le dichlore se dismute en milieu basique avec formation d'eau de javel (intermédiaire chimique peu valorisant).



Les produits obtenus sont :

- chlore gazeux humide qui est séché (dans H_2SO_4) puis stocké liquide sous pression ;
- solution de soude à 50 % contenant $\cong 1\%$ de NaCl ;
- hydrogène gazeux.

Cellule à cathode de mercure : l'intérêt du mercure utilisé à la cathode est qu'il permet d'inverser les couples $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et Na^+/Na (phénomène cinétique). En effet, on observe une forte surtension de l'hydrogène sur le mercure, schématisée sur les courbes ci-contre.



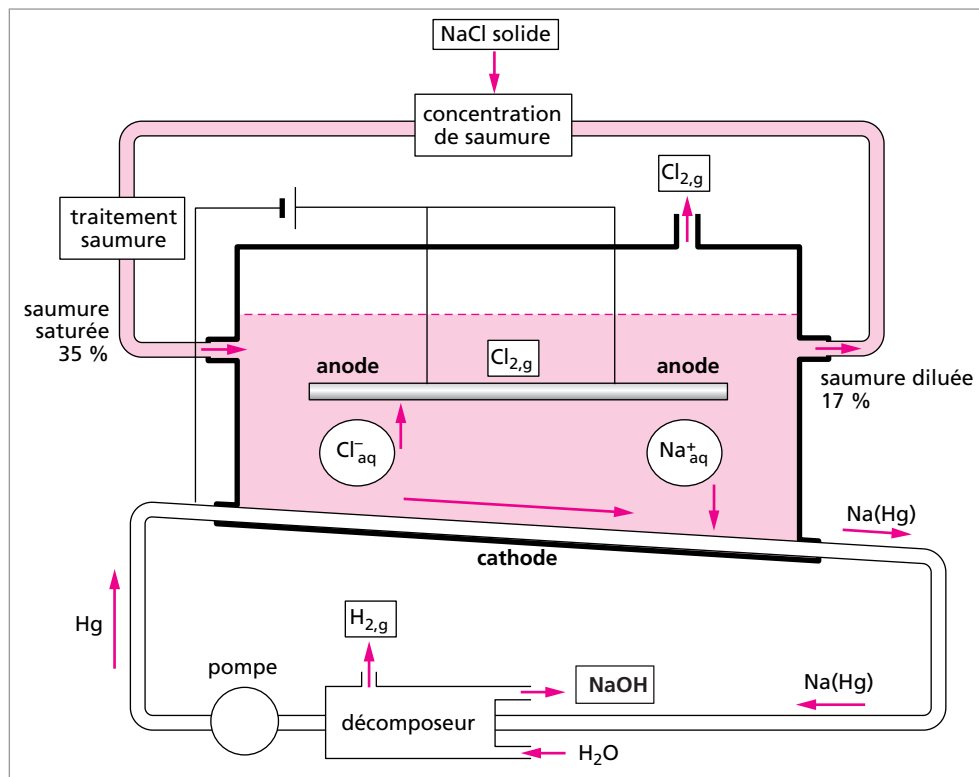
Les réactions aux électrodes sont :

– anode : oxydation des ions chlorure $\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{e}^-$

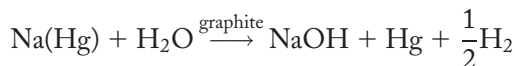
– cathode : réduction des ions sodium $\text{Na}^+ + \text{e}^- \xrightarrow{\text{Hg}} \text{Na(Hg)}$

On obtient un amalgame de sodium Na(Hg) .

Description : par rapport à la cellule précédente, la cathode est constituée d'un lit de mercure situé au fond, légèrement incliné pour permettre un écoulement lent de l'amalgame formé par gravité.



L'amalgame est envoyé dans un décomposeur (cylindre en acier, garni de graphite) alimenté à contre-courant en eau pure, où, par réaction, on obtient de la soude et du dihydrogène selon :



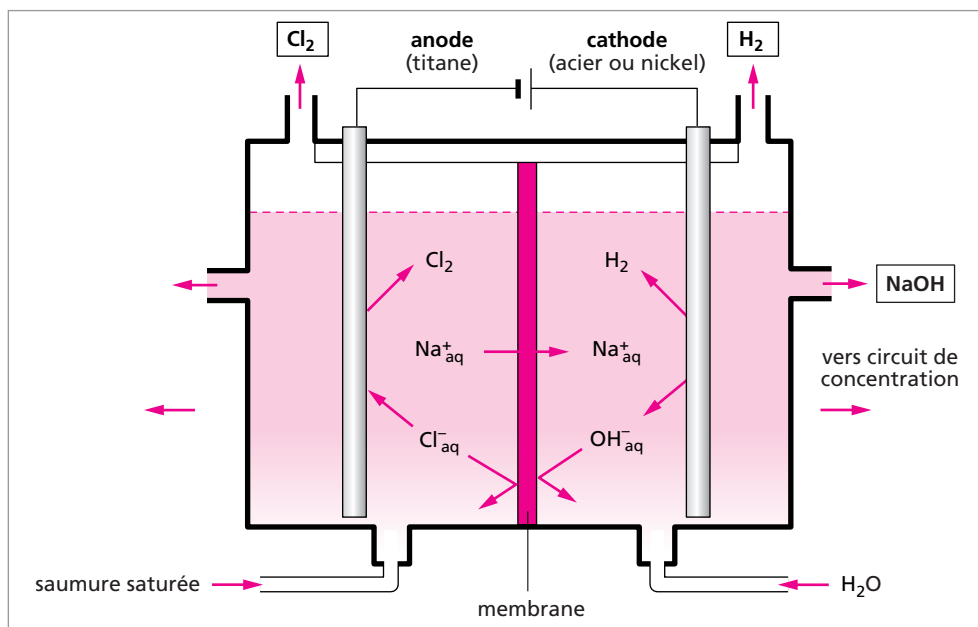
Remarque : ce procédé tend à disparaître pour des problèmes écologiques (toxicité du mercure).

Produits obtenus : comme précédemment du chlore, de l'hydrogène et de la soude à 50 % mais exempt de NaCl (avantage de ce procédé).

Cellule à membrane : c'est le procédé le plus récent, et celui qui se développe le plus actuellement au détriment du procédé avec cellule à cathode de mercure. Le principe est le même que pour la cellule à diaphragme, les réactions aux électrodes aussi, mais la séparation entre les deux compartiments anodique et cathodique est assurée par une membrane sélective.

La membrane est constituée d'un squelette perfluoré sur lequel ont été greffés des groupes échangeurs de cations ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$). Cette membrane est sélective, elle laisse passer les cations Na^+ , mais pas les anions OH^- et Cl^- . On évite ainsi que le dichlore formé à l'anode se trouve au contact des ions hydroxyde apparaissant à la cathode et risque de se dismuter.

Les réactions aux électrodes sont :



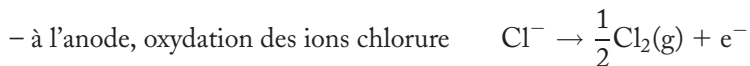
Les produits obtenus sont encore le chlore, l'hydrogène et de la soude à 33 % en masse max. exempte de chlore (teneur en $\text{NaCl} < 0,2 \%$).

Remarque : ce procédé permet d'obtenir des produits d'une bonne pureté (soude et dichlore) avec une plus faible consommation d'énergie et surtout c'est un procédé moins polluant que les deux autres (amiante ou mercure).

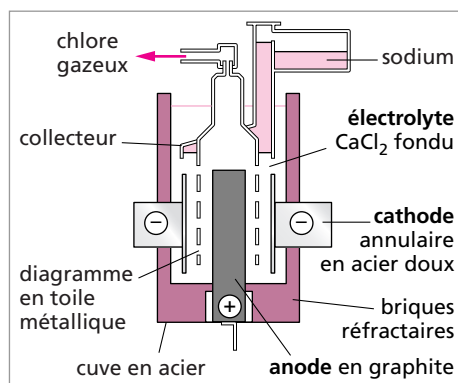
Le principal « défaut » de ce procédé est le coût élevé des membranes et leur fragilité chimique vis-à-vis de certains cations présents dans l'eau (Ca^{2+} et Mg^{2+}). Il nécessite l'utilisation d'une saumure ultrapure ayant donc subi une épuration chimique.

• Synthèse du sodium métallique

Le sodium étant un métal très réducteur, ou électropositif, son seul moyen d'élaboration est l'électrolyse ignée. On réalise donc l'électrolyse du chlorure de sodium fondu. Les réactions aux électrodes sont :



Le sodium liquide est récupéré en haut de la cellule (il est beaucoup moins dense que l'électrolyte), à l'abri de l'air. Le chlore gazeux est récupéré par le centre du collecteur. Quatre diaphragmes placés entre les électrodes empêchent la recombinaison des produits formés (sodium + chlore). La température de fusion du NaCl est de 800°C . On utilise donc un mélange proche d'un eutectique constitué de 46 % de BaCl_2 , 26 % de CaCl_2 et 28 % de NaCl fondant à 550°C . Dans la pratique, on travaille à 600°C . On impose aux bornes de l'électrolyseur une tension de 7 V. Environ la moitié de cette tension (3,45 V) est utilisée pour les réactions électrochimiques et donc la synthèse de $\text{Na}(\text{l})$ et $\text{Cl}_2(\text{g})$; le restant est dissipé par effet Joule. Cependant ce n'est pas vraiment une perte d'énergie, puisque cet effet Joule permet de maintenir la température du mélange à 600°C et ainsi la fusion du mélange.



On obtient par ce procédé du chlore qui est refroidi, comprimé et stocké sous pression dans des bouteilles en acier, ainsi que du sodium qui est refroidi à l'abri de l'air, éventuellement épuré, et stocké solide dans de l'huile.

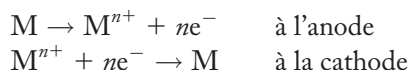
• Affinage électrolytique des métaux

Les méthodes chimiques de préparation des métaux ne permettent pas toujours d'obtenir une pureté suffisante. Comme la présence d'impuretés peut modifier fortement les propriétés de ces métaux, il faut les purifier en vue de leur utilisation notamment dans l'industrie de pointe.

La purification (ou affinage) des métaux peut être réalisée de plusieurs façons, parmi lesquels le **raffinage électrochimique**. Ce raffinage est obtenu soit par électrolyse à potentiel contrôlé à partir des sels du métal à purifier, soit le plus souvent par la méthode de l'**anode soluble**.

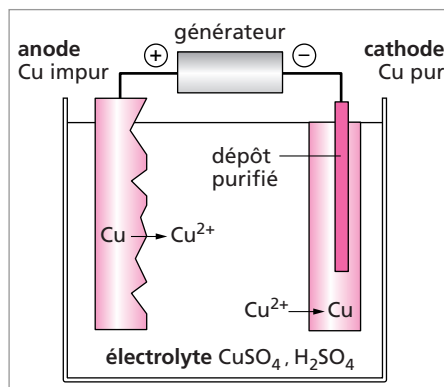
Électrolyse à anode soluble (ou sacrificielle) : dans la cellule d'électrolyse, le métal à purifier constitue l'anode. Au cours de l'électrolyse, il est oxydé donc l'anode est consommée, et du métal pur se dépose à la cathode.

Les réactions qui se déroulent sont :



Le même couple rédox est donc mis en jeu aux deux électrodes, la tension à appliquer aux bornes de l'électrolyseur n'est pas très grande. Elle sert uniquement à vaincre la surtension (cinétique) et la résistance de l'électrolyte (chute ohmique). Ce procédé est utilisé pour purifier Cu, Fe, Zn, Cr, Ni, Sn, Pb... en milieu aqueux et Al, U, Be par voie ignée.

Exemple : purification du cuivre. Le cuivre impur obtenu par métallurgie constitue l'anode de l'électrolyseur, l'électrolyte est une solution aqueuse de CuSO_4 acidifiée par H_2SO_4 , la cathode de départ est une mince feuille de cuivre pur ($\approx 99,95\%$). On obtient du cuivre pur mais poreux qui est ensuite fondu pour une utilisation ultérieure.



• Protection des surfaces par dépôts électrolytiques

On peut par électrolyse réaliser un dépôt métallique sur un objet donné. Ce revêtement permet de lutter notamment contre la corrosion. Suivant la nature chimique du dépôt réalisé, on parle de chromage, étamage, cadmiage, nickelage, zincage...

En effet, on préférera usiner une pièce donnée dans un matériau fragile mais peu cher, comme l'acier, et par la suite le recouvrir d'une fine couche d'un autre métal plus résistant comme le chrome ou l'argent. Citons quelques exemples caractéristiques.

- Le "fer-blanc" est un acier doux recouvert d'étain. Il sert pour l'emballage alimentaire (boîtes de conserve, boissons...). Pour l'étamage électrolytique, la bande à étamer constitue la cathode, l'anode est une barre d'étain pur (anode soluble) et l'électrolyte alimenté en continu est composé essentiellement d'acide phénosulfurique ($\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2$).

- Pour l'argenture, l'anode est en argent, l'électrolyte est une solution de cyanure d'argent (bonne conductibilité et apport contrôlé des ions Ag^+ complexés fortement par les cyanures), et l'objet à recouvrir (couverts, saladiers...) constitue la cathode.

- Le revêtement anticorrosion dans l'industrie automobile, le bâtiment (charpentes métalliques)... Les pièces en acier sont recouvertes de zinc qui freine la corrosion en milieu humide (couche protectrice de carbonate et d'hydroxyde). On distingue la galvanisation (trempage dans du zinc fondu) et l'électrozincage qui est utilisé surtout pour l'automobile et l'électroménager.

ÉNONCÉS

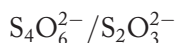
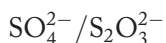
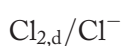
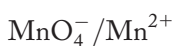
Exercice 1 Notions fondamentales (d'après CAPES 1985)

1.a. Déterminer le degré d'oxydation de l'azote dans les composés suivants :



b. Quel est le degré d'oxydation de l'oxygène dans le peroxyde d'hydrogène $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$?

2.a. Écrire les coefficients stœchiométriques des couples redox suivants en milieu acide :



b. Écrire la formule de Nernst pour les deux premiers couples sachant que :

pour le premier, $E_1^\circ = 1,50 \text{ V}$;

pour le second, $E_2^\circ = 0,96 \text{ V}$.

3. Écrire les réactions en solution aqueuse :

a. du dichlore dissous $\text{Cl}_{2,\text{d}}$ sur l'ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;

b. du diiode dissous $\text{I}_{2,\text{d}}$ sur l'ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Quel est le nom de l'indicateur colorimétrique utilisé pour détecter la fin de la réaction ?

Exercice 2 Degrés d'oxydation du soufre. Application (d'après CAPES 1983)

1.a. L'oxygène et le soufre peuvent se présenter avec les degrés d'oxydation $-II$, $-I$, 0 ; le soufre peut en outre se présenter avec les degrés d'oxydation $+IV$ et $+VI$. Le justifier.

b. Quel est le degré d'oxydation de chacun des atomes de soufre dans l'ion thiosulfate, dans l'ion tétrathionate et dans l'ion peroxydisulfate ? Justifier la réponse en partant de la structure des ions.

2.a. Calculer à $\text{pH} = 3$ les potentiels redox standard apparents des couples $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$; $\text{O}_{2,\text{aq}}/\text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_{2,\text{aq}}$. En conclure qu'à $\text{pH} = 3$ le dioxyde de soufre en solution aqueuse est oxydé par l'oxygène et par l'ion dichromate ; écrire les équations correspondantes. On admettra qu'à $\text{pH} = 3$ le dioxyde de soufre est entièrement sous forme de SO_2 et que le chrome (VI) est entièrement sous forme d'ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

b. Une usine rejette par jour 100 m^3 de déchets contenant 72 mg.L^{-1} de dichromate de potassium et 5 mg.L^{-1} d'oxygène. Calculer la masse de SO_2 à injecter journalièrement pour réaliser les réactions d'oxydoréduction prévisibles.

Données : potentiels redox standard à 25 °C et à pH = 0 :



Masse molaire : Cr : 52 ; K : 39,1 ; S : 32.

Exercice 3 Dosage des ions nitrates (d'après CAPES interne 1994)

Principe : on fait réagir à chaud une solution d'engrais avec des ions Fe^{2+} en excès ; cet excès est dosé par des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Préparation de la solution S1 d'engrais : peser avec précision une masse d'engrais voisine de 2 g ; introduire dans une fiole jaugée de 250 mL ; dissoudre dans l'eau et ajuster au trait de jauge.

La masse d'engrais pesée est de 2,15 g.

Préparation de la solution S2 d'ions Fe^{2+} : peser une masse de sel de Mohr ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) équivalente à 0,1 mol environ. Dissoudre dans l'eau dans une fiole de 500 mL ; compléter.

Préparation de la solution S3 d'ions dichromate : préparer une solution de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à $1,667 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Étalonnage de la solution d'ions Fe^{2+} : introduire dans un bécher de 250 mL :

- 10,00 mL de la solution S2,
- 50 mL d'eau,
- 10 mL d'acide sulfurique concentré,
- 10 gouttes de 1,10-phénanthroline ferreuse, appelée aussi orthophénanthroline ferreuse.

Doser à l'aide de la solution S3 : un dosage rapide indique le virage de l'indicateur vers 20 mL ; deux dosages précis donnent ensuite les virages pour :

$$V_1 = 19,55 \text{ mL} \quad \text{et} \quad V_2 = 19,70 \text{ mL}.$$

Action des ions Fe^{2+} sur la solution d'engrais : mettre dans un erlenmeyer de 250 mL :

- 20,00 mL de la solution S1,
- 20,00 mL de la solution S2,
- 20 mL d'acide sulfurique concentré.

Porter à ébullition très légère pendant 5 minutes.

Refroidir, puis verser dans une fiole jaugée de 100 mL ; ajouter 10 gouttes de 1,10-phénanthroline ferreuse et compléter à 100 mL avec de l'eau.

Doser à l'aide de la solution S3 : le virage est obtenu pour un volume $V_e = 15,65 \text{ mL}$.

1. Justifier, à l'aide des données, les réactions mises en jeu au cours du dosage des ions nitrate et écrire les demi-équations électroniques et les équations-bilans correspondantes :

a. lors de l'introduction de S1 et S2 ;

b. lors de l'introduction de S3.

2. Pourquoi faut-il chauffer la solution d'engrais en présence des ions Fe^{2+} ?

3. Déterminer la concentration de la solution S2 en Fe^{2+} .

4. Déterminer la quantité en moles d'ions nitrate présents dans l'échantillon d'engrais de 2,15 g.

5. En déduire le pourcentage d'azote « nitrique » dans l'engrais.

6. Décrire le dispositif permettant de suivre les dosages par une méthode potentiométrique, grâce à un millivoltmètre ; préciser la constitution des électrodes et faire un schéma détaillé de l'électrode de référence.

Donner la représentation schématique de la pile précisant la nature de chaque conducteur ou électrolyte (on rappelle que dans ce type de représentation, les changements de phases sont symbolisés par un trait vertical et les jonctions liquides par un trait en pointillé).

7. Courbe de dosage des ions Fe^{2+} par les ions dichromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, lors de l'étalonnage de la solution S2.

a. Comment est reliée la différence de potentiel U mesurée sur le millivoltmètre aux concentrations des espèces présentes en solution ?

b. En admettant que le pH reste constamment égal à 0, déterminer U , la d.d.p. mesurée entre les électrodes, en fonction du volume de dichromate versé (donner l'expression numérique $U = f(V)$) :

– avant l'équivalence ; calculer U à $V = 1 \text{ mL}$, 10 mL et 18 mL ;

– à l'équivalence ;

– au-delà de l'équivalence ; calculer U à $V = 21 \text{ mL}$, 25 mL et 30 mL .

8. Tracer la courbe $U = f(V)$ en respectant les échelles suivantes : 5 cm pour 10 mL en abscisse ; 1 cm pour 0,1 volt en ordonnée.

9. L'expérience montre un écart par rapport à ces valeurs calculées, surtout au-delà de l'équivalence. Expliquer qualitativement ce phénomène.

Données : potentiels standard à 25 °C :



en milieu non complexant ; en milieu acide sulfurique concentré, le potentiel standard apparent est voisin de $E_1^{\circ'} = 0,67 \text{ V}$;



– indicateur coloré d'oxydoréduction : orthophénanthroline Fer III (bleu)/ orthophénanthroline Fer II (rouge), $E_4^\circ = 1,06 \text{ V}$

- électrode de référence : électrode au calomel saturée en KCl, $E_{\text{ECS}} = 0,245 \text{ V}$ à 25°C ;
- $2,3 \frac{RT}{F} \approx 0,06$ à 25°C
- $M (\text{g.mol}^{-1})$: N : 14 ; O : 16 ; H : 1 ; Fe : 56 ; S : 32.

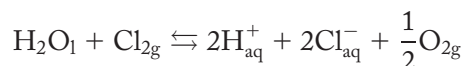
Exercice 4 Stabilité du chlore et de l'iode en solution aqueuse.

Application (d'après agrégation physique 1997)

Dichlore

1. Écrire l'expression du potentiel d'oxydoréduction des deux couples $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ en fonction des concentrations et des pressions partielles des espèces impliquées.

2. On étudie la réaction :



a. Exprimer sa constante d'équilibre K en fonction des potentiels standard des deux couples précédents. En déduire la valeur numérique de K .

b. On maintient les pressions partielles à 0,1 bar pour Cl_2 et 0,2 bar pour O_2 ; calculer la concentration en acide chlorhydrique à l'équilibre (on suppose négligeables les concentrations initiales de $\text{H}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$).

c. Pourquoi ne peut-on conserver longtemps de l'eau de chlore ?

3. Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(298)$ de la réaction à 298 K.

Diiodé

4. Dismutation.

a. Écrire l'équation de la réaction de dismutation du diiode aqueux en iodure I^- et iodate IO_3^- .

b. Calculer sa constante d'équilibre K_1 .

c. On peut définir une « constante apparente » K_2 telle que $K_1 = K_2 \cdot [\text{H}^+]^6$. Calculer la valeur de pH correspondant à $K_2 = 1$.

d. Calculer la valeur de K_2 à $\text{pH} = 0$, et à $\text{pH} = 10$. Que peut-on déduire de ces résultats quant à la stabilité du diiode en solution aqueuse ? Calculer le potentiel standard d'oxydoréduction du couple IO_3^-/I^- à $\text{pH} = 0$.

Dosage d'une eau de javel

5. L'eau de javel contient l'oxydant ClO^- (ion hypochlorite, couple ClO^-/Cl^-). Son dosage peut s'effectuer en ajoutant un excès d'ions iodure à la solution, puis en dosant le diiode apparu lors de la réaction de ClO^- sur I^- .

a. Écrire l'équation de la réaction entre ClO^- et I^- .

b. Pour réaliser ce dosage, il est indispensable d'amener le pH de la solution (initialement basique dans l'eau de javel) à $\text{pH} = 5$ environ. Quel inconvénient y aurait-il à travailler en milieu basique ? Quel inconvénient y aurait-il à travailler en milieu très acide ?

c. L'ajustement du pH à 5 se fait généralement par ajout d'acide éthanoïque pur. Quel est l'intérêt de cet acide par rapport à l'acide chlorhydrique ?

d. On dilue une eau de javel concentrée commerciale d'un facteur 20. À 10 cm^3 de la solution résultante, après acidification, on ajoute un volume suffisant d'une solution d'iodure de potassium de concentration $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et l'on dose par une solution de thiosulfate de potassium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La décoloration est observée après un ajout de 18 cm^3 de cette dernière solution. Écrire l'équation des deux réactions mises en jeu. Déterminer la concentration en ClO^- de l'eau de javel commerciale.

Données :

Potentiel d'oxydoréduction standard :

Couple	$\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	HClO/Cl^-	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-$	$\text{IO}_3^-/\text{I}_2(\text{aq})$
$E^\circ (\text{V})$	1,36	1,23	1,50	0,09	0,621	1,20

Couples acide-base : $\text{p}K_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$; $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

Exercice 5 Diagramme de Frost de l'iode (d'après CAPES 1982)

1. À l'aide des potentiels redox standard suivants, construire le diagramme de Frost de l'iode à $\text{pH} = 0$ et à $\text{pH} = 14$.

2. À l'aide des diagrammes précédents, prévoir ce qui se passe dans les quatre cas suivants :

- iode dans de l'eau à $\text{pH} = 0$;
- iode dans de l'eau à $\text{pH} = 14$;
- iodate de potassium et iodure de potassium dans de l'eau à $\text{pH} = 0$;
- iodate de potassium et iodure de potassium dans de l'eau à $\text{pH} = 14$.

3. Que pensez-vous de la stabilité thermodynamique de l'acide hypoiodeux à $\text{pH} = 0$ et de l'ion hypoiodite IO^- à $\text{pH} = 14$.

Données :

- à $\text{pH} = 0$: I_2/I^- : 0,535 V ; HIO/I_2 : 1,45 V ; HIO_3/HIO : 1,13 V ;
- à $\text{pH} = 14$: IO^-/I^- : 0,49 V ; $\text{IO}_3^-/\text{IO}^-$: 0,26 V

Exercice 6 Diagramme potentiel-pH de l'iode (d'après CAPES 1996)

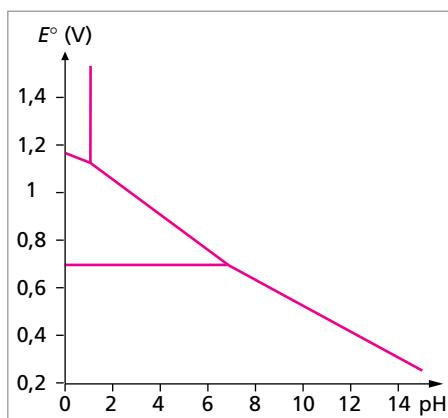
La figure ci-contre présente le diagramme potentiel-pH relatif aux degrés $-I$, 0 et V de l'iode en solution aqueuse et fait apparaître les domaines de prédominance des différentes espèces.

1. Identifier ces différents domaines sur le diagramme.

2. Que peut-on conclure qualitativement, d'après ce diagramme, sur la stabilité du diiode en solution aqueuse ?

3. En solution aqueuse, en présence d'un excès d'ions iodure, le diiode est en concentration très faible et on peut considérer que l'espèce représentative du degré 0 de l'iode est l'ion complexe I_3^- .

Prévoir qualitativement l'influence de cette complexation sur la stabilité de l'iode au degré 0.



Données : potentiels standard donnés à pH = 0 :

Couples	I_{2aq}/I^-	IO_3^-/I_{2aq}	I_3^-/I^-
E° en Volt	0,62	1,19	0,54

$$pK_a(HIO_3/IO_3^-) = 0,80$$

Exercice 7 Diagrammes potentiel-pH de l'eau et de l'hydrazine (d'après CAPES 1999)

1. Établir le diagramme potentiel-pH simplifié de l'eau.

Dans ce diagramme, on attribuera la valeur 1,00 bar aux pressions partielles des gaz. Pour le tracé prendre l'échelle (1 cm \leftrightarrow 1 unité pH ; 1 cm \leftrightarrow 0,1 V) et placer l'axe des pH au milieu de la feuille.

2. Préciser sur ce diagramme les espèces stables dans chaque région du plan.

Les gaz dissous dans l'eau, en particulier le dioxygène et le dioxyde de carbone, sont d'autant plus agressifs que l'eau est pure. Il convient donc de les éliminer le plus complètement possible avant utilisation de l'eau dans les chaudières pour produire de la vapeur.

Pour réaliser un dégazage chimique, on utilise des réactifs spécifiques. Ainsi pour l'élimination du dioxygène, emploie-t-on l'hydrazine N_2H_4 .

3. L'hydrazine est une dibase soluble dans l'eau. Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces en fonction du pH.

4. Écrire les équations-bilans des réactions d'oxydation en diazote, des espèces majoritaires dans chaque domaine.

Établir pour chaque domaine l'expression du potentiel standard apparent E'° en fonction du pH (on aura dans ce cas $p(N_2) = 1,00$ bar et la concentration molaire de l'espèce majoritaire sera de $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ dans chaque domaine).

5. Sur la courbe C1 (diagramme potentiel-pH de l'eau), tracer le diagramme $E'^{\circ} = f(\text{pH})$ de l'hydrazine en précisant les espèces majoritaires dans chaque domaine.

6. Expliquer brièvement, à l'aide du diagramme, la validité de la méthode chimique de dégazage.

7. L'eau à traiter présente une teneur en dioxygène de $7,68 \text{ mg.L}^{-1}$. Calculer le volume d'hydrazine liquide nécessaire pour traiter 100 litres de cette eau.

Données : on rappelle qu'à 298 K : $RT/F \ln = 0,06 \log$

Potentels rédox standard à 298 K :

$$E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V à pH} = 0; \quad E^{\circ}(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^{+}) = -0,20 \text{ V à pH} = 0$$

Constantes d'acidité à 298 K : $\text{p}K_{\text{a}}(\text{N}_2\text{H}_6^{2+}/\text{N}_2\text{H}_5^{+}) = 0,3$; $\text{p}K_{\text{a}}(\text{N}_2\text{H}_5^{+}/\text{N}_2\text{H}_4) = 7,9$

Masse volumique de l'hydrazine : $1,01 \text{ g.cm}^{-3}$ (à 298 K).

Exercice 8 Étude électrochimique du magnésium. Applications (d'après CAPES 1986)

Le potentiel standard du couple $\text{Mg}_{\text{aq}}^{2+}/\text{Mg}$ donné par les tables est $E^{\circ} = -2,36 \text{ V}$ à 25°C .

1. On plonge une lame de magnésium décapée dans une eau désaérée. Dire, en le justifiant, à quelle réaction chimique on doit s'attendre. Écrire son équation.

2. En fait, aucune réaction spectaculaire ne se produit. Une lame semblable plongée dans une solution de $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ d'acide chlorhydrique provoque une légère réaction. Pourquoi cette réaction n'est-elle que faible ?

3. En touchant la lame de magnésium avec un clou en fer, on observe un dégagement gazeux intense sur le clou et, au bout d'un certain temps, la disparition de la lame de magnésium. Expliquer ces observations à l'aide de courbes intensité-potentiel.

4. Interpréter le fait que, dans l'expérience précédente, le fer n'est pas attaqué. En déduire une application pratique du magnésium.

5. Les gilets de sauvetage en mer sont équipés de piles au magnésium (le magnésium constituant le pôle négatif). Expliquer pourquoi ces piles sont conservées à l'état sec et pourquoi, au moment de l'utilisation, on doit y faire entrer l'eau de mer.

6. À 25°C , on fait varier le pH d'une solution aqueuse de $10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ de chlorure de magnésium, la variation de volume étant négligeable. À partir de $\text{pH} = 9,5$ on observe la formation d'un précipité. Quel est ce précipité et quel en est le produit de solubilité ?

On rappelle que le produit ionique de l'eau à 25°C est égal à $K_{\text{e}} = 10^{-14}$.

7. Quelle est la valeur théorique du potentiel standard apparent du couple $\text{Mg}_{\text{aq}}^{2+}/\text{Mg}$ à $\text{pH} = 11$?

On prendra $2,3RT/F = 0,06 \text{ V}$ à 20°C .

8. Tracer le diagramme potentiel-pH théorique du couple $\text{Mg}_{\text{aq}}^{2+}/\text{Mg}$ dans l'intervalle de pH $[0,14]$ pour une solution de $10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ de chlorure de magnésium.

On prendra : 1 cm pour représenter 0,02 V en ordonnée, 1 cm pour représenter 1 unité pH en abscisse.

9. Définir les termes corrosion, immunité, passivation. Placer leur zone d'existence sur le diagramme précédent.

10. On peut obtenir la passivation du magnésium par anodisation. Quel est le principe de cette méthode ?

Exercice 9 Générateurs électrochimiques (d'après agrégation physique 1994)

La pile Leclanché associe les couples Zn^{2+}/Zn et $\text{MnO}_2/\text{MnOOH}$.

1. La pile saline

a. Quelle est la nature de l'électrolyte ?

b. Écrire les équations-bilan des réactions se produisant aux électrodes quand la pile débite.

c. Donner un schéma en coupe précisant la constitution d'une pile saline commerciale.

d. Pourquoi cette pile n'est-elle pas rechargeable ?

2. La pile alcaline

a. Quelle est la nature de l'électrolyte ?

b. La nature des réactions aux électrodes est-elle modifiée ?

c. Justifier les avantages de la pile alcaline par rapport à la pile saline.

Accumulateur au plomb

Il s'agit d'un « accumulateur acide » : l'électrolyte est une solution d'acide sulfurique (assimilé à un diacide fort) pour laquelle on confondra activité et concentration.

On considère le fonctionnement de l'accumulateur à 25 °C.

3. L'anode est constituée d'une lame de plomb qui s'oxyde en sulfate de plomb peu soluble. Calculer le potentiel d'équilibre de l'anode en fonction de la concentration c en acide sulfurique (potentiel normal du couple Pb^{2+}/Pb $E^\circ = -0,13$ V ; produit de solubilité du sulfate de plomb $K_s = 2 \cdot 10^{-8}$).

4. La cathode est constituée d'une couche de dioxyde de plomb, déposée sur une lame de plomb, qui se réduit en sulfate de plomb. Calculer le potentiel d'équilibre de la cathode (potentiel normal du couple $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ $E^\circ = 1,46$ V).

5.a. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lorsque l'accumulateur débite.

b. Pourquoi cette réaction ne se produit-elle pas spontanément à la borne positive ?

c. Donner l'expression de la f.e.m. à courant nul E_0 en fonction de la concentration en acide sulfurique.

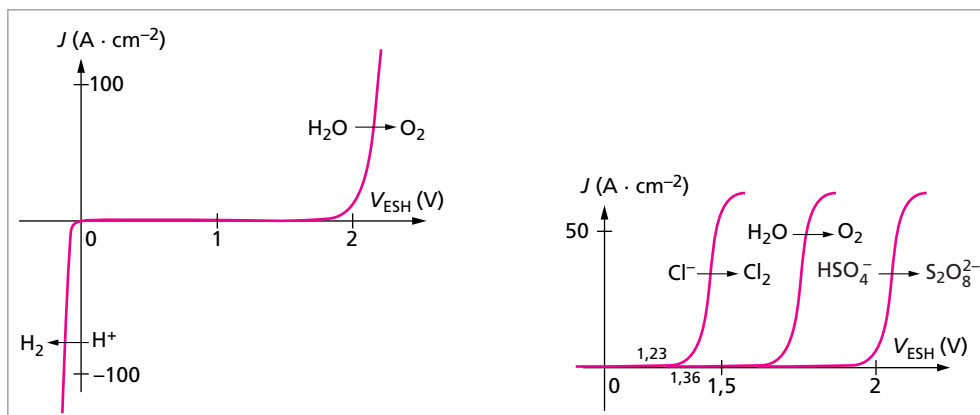
d. En régime de décharge intense, la f.e.m. de l'accumulateur est nettement inférieure à E_0 . Pourquoi ?

e. Quel est l'intérêt d'utiliser comme électrolyte de l'acide sulfurique concentré ?

- 6.a.** Écrire l'équation des réactions se produisant aux électrodes lors de la charge.
- b.** Quelle est la tension minimum à appliquer aux bornes d'un élément pour effectuer la charge ?
- c.** En fin de charge, on observe des dégagements gazeux aux électrodes. Quelle est la nature de ces gaz ? Par quelles réactions sont-ils produits ? Pourquoi n'observe-t-on pas ces dégagements gazeux en début de charge ?

Exercice 10 Pile à combustible - électrolyse de l'eau (d'après Agrégation physique 1999)

- Donner les demi-équations électroniques des couples oxydant-réducteur de l'eau ainsi que leur potentiel standard respectif à 25 °C.
- Les couples de l'eau sont mis en œuvre dans les piles à combustible hydrogène-oxygène. Celles embarquées dans les navettes spatiales utilisent comme électrolyte de l'hydroxyde de potassium de concentration $c = 10 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - Schématiser une telle pile.
 - Donner les réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes lors de son fonctionnement en précisant quelle est l'anode et quelle est la cathode.
 - Écrire la réaction de pile.
 - Indiquer le sens de circulation du courant et des charges quand la pile débite.
 - Déterminer de deux manières différentes sa f.e.m. standard à 25 °C.
- Les deux couples de l'eau interviennent aussi lors de son électrolyse ; leur courbe intensité-potentiel est représentée sur les figures ci-dessous.



- Schématiser l'électrolyseur en indiquant la nature des électrodes et les réactions qui s'y déroulent lors de l'électrolyse de l'eau.
- Pourquoi faut-il acidifier la solution ? Quel acide de concentration $c = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ peut-on utiliser si l'on ne veut pas qu'il intervienne dans la réaction d'électrolyse ?

c. Justifier, en complétant les courbes intensité-potentiel ci-dessus, la nécessité d'appliquer une différence de potentiel supérieure à 2,0 V pour obtenir une réaction appréciable sur des électrodes de platine.

d. Le courant circulant dans le circuit étant de 1 A, quelle quantité de matière de produits obtient-on par unité de temps ?

e. Pour quelle raison ce procédé n'est-il pas utilisé industriellement pour synthétiser le dihydrogène ? Comment, toujours à partir de l'eau, peut-on obtenir ce gaz à une grande échelle ? C'est aussi le produit secondaire d'une importante opération de pétrochimie. La décrire. Quelle est l'utilisation principale du dihydrogène dans l'industrie ?

Données : énergie de liaison en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: $D(\text{O}-\text{H}) = 462$; $D(\text{H}-\text{H}) = 436$; $D(\text{O}=\text{O}) = 498$.

Chaleur massique : $c_{\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}} = 4180 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;

Enthalpie de vaporisation de l'eau à 298 K : $\Delta_{\text{vap}}H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 44,03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

Entropie molaire standard à 298 K :

$$S^\circ(\text{H}_{2\text{g}}) = 130,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} ; S^\circ(\text{O}_{2\text{g}}) = 205 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

et $S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) = 69,9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Exercice 11 Applications industrielles de l'électrolyse (d'après CAPES 1994 - épreuve annulée)

L'électrolyse est une technique utilisée pour la fabrication de très nombreux composés d'intérêt industriel.

Électrodéposition de métaux : nickelage

1. Qu'appelle-t-on anode ? Cathode ? Dans le cas de l'électrolyse, à quelle borne du générateur est reliée chacune de ces deux électrodes ?

2. Pour que les réactions aux électrodes aient lieu, il est nécessaire que les espèces électroactives s'approchent des électrodes. Quels sont les trois phénomènes qui assurent ce transport de matière ? En donner une explication succincte.

3. La protection d'un métal contre la corrosion peut se faire par revêtement d'un métal plus résistant. On peut ainsi réaliser le nickelage de pièces en acier. On procède par électrolyse, la cellule étant constituée de la façon suivante :

- cathode : pièce métallique à nickeler ;
- anode : nickel très pur ;
- électrolyte : essentiellement un mélange de sulfate et de chlorure de nickel (II).

Écrire les équations des réactions aux électrodes. Comment s'appelle ce type d'électrolyse ?

4. On désire déposer une épaisseur de 20 μm de nickel, épaisseur suffisante pour résister à la corrosion atmosphérique, sur une pièce d'une surface de 1 dm^2 .

Quelle quantité d'électricité sera mise en jeu ? Quelle est l'intensité du courant qui traverse la cellule d'électrolyse, sachant que la durée du dépôt est de 20 minutes ?

Préparation industrielle du sodium

Le sodium est préparé par électrolyse du chlorure de sodium fondu.

5. Écrire les équations des réactions aux électrodes.

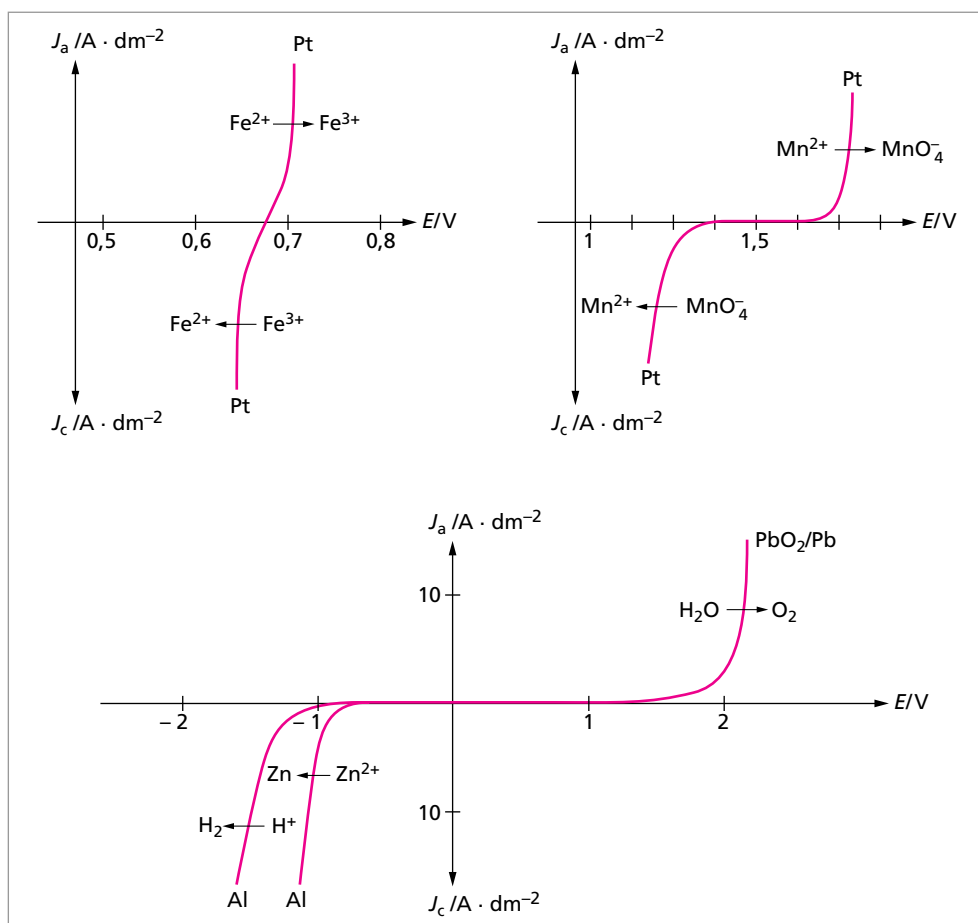
6. Si la réaction avait lieu à 25 °C (en réalité, la fusion de l'électrolyte nécessite une température de 600 °C) et en ne tenant pas compte des chutes ohmiques de tension dues à l'installation, quelle serait la tension minimale, appelée tension thermodynamique, à appliquer entre les deux électrodes pour que l'électrolyse ait lieu dans les conditions standard ?

7. Le sodium est un produit très dangereux. Sa manipulation nécessite un certain nombre de précautions. Que peut-il se passer si l'on chauffe du sodium à l'air ?

Que se passe-t-il si du sodium est en contact avec de l'eau ? Écrire l'équation-bilan de la réaction.

Préparation industrielle du zinc

On trouvera ci-dessous les courbes $j = f(E)$ pour les systèmes considérés dans cette étude.



La plupart du temps, l'étude des réactions d'oxydo-réduction aux électrodes met en jeu non seulement des phénomènes thermodynamiques, mais aussi des phénomènes cinétiques. Afin d'appréhender ces derniers, on est amené à étudier la variation de la densité du courant j aux électrodes (respectivement j_a et j_c à l'anode et à la cathode) en fonction du potentiel de l'électrode, ceci pour un système donné (couple rédox et électrode).

Ainsi, si on étudie les deux couples rédox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, en milieu sulfurique et sur électrode de platine, on obtient les courbes données ci-avant.

8. Définir la surtension.

9. L'un de ces deux systèmes est dit rapide, l'autre lent. Que veulent dire ces termes ? Quel est le système rapide ? Le système lent ?

Actuellement, 80 % de la production de zinc se fait par électrolyse, procédé permettant d'obtenir une très grande pureté. L'électrolyse est effectuée dans une cellule comportant des anodes en plomb/dioxyde de plomb et des cathodes en aluminium. L'électrolyte est constitué par une solution purifiée et acidifiée de sulfate de zinc, solution préparée par traitements successifs du minerai. Il y a dégagement d'oxygène à l'anode et dépôt de zinc à la cathode.

10. D'après les données thermodynamiques, que pouvait-on s'attendre à observer à la cathode ?

11. Pourquoi observe-t-on un dépôt de zinc ?

12. Industriellement, on a dans la cellule une densité de courant de l'ordre de 4 A.dm^{-2} .

a. Quelles sont alors les valeurs de la surtension anodique et de la surtension cathodique ?

b. La chute ohmique de tension due aux électrodes et à l'électrolyte étant d'environ 200 mV, quelle tension faut-il appliquer aux bornes de la cellule ?

Données : potentiels standard d'oxydo-réduction E° à 25°C . Na^+/Na : $-2,71 \text{ V}$; Zn^{2+}/Zn : $-0,76 \text{ V}$; H^+/H_2 : 0 V ; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: $0,68 \text{ V}$ en milieu sulfurique ; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $1,23 \text{ V}$; Cl_2/Cl^- : $1,36 \text{ V}$; $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: $1,51 \text{ V}$.

Charge de l'électron : $e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. Constante d'Avogadro : $N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Masse volumique du nickel : $\rho = 8,9 \text{ g.cm}^{-3}$. Masse atomique molaire du nickel : $58,7 \text{ g.mol}^{-1}$. Température d'auto-inflammation du sodium : 115°C .

SOLUTIONS

1 1.a. Le degré, ou nombre, d'oxydation (n.o.) caractérise l'état d'oxydation d'un élément chimique donné dans un composé. On considère que l'azote se trouve au nombre d'oxydation 0 dans la molécule de diazote N_2 . Dans les composés proposés, on trouve les éléments azote, hydrogène et oxygène. Comme il n'y a pas de peroxydes, on attribue un nombre d'oxydation $-II$ à l'oxygène (correspondant au gain de deux électrons pour saturer sa couche externe) et un nombre d'oxydation $+I$ à l'hydrogène (correspondant à la perte de son électron de valence).

On applique enfin la règle :

$$\sum \text{n.o.} = 0 \text{ pour les molécules, et } \sum \text{n.o.} = \text{charge pour les ions.}$$

Pour NH_3 : $\text{n.o.}(N) + 3 \times \text{n.o.}(H) = 0 \Leftrightarrow \text{n.o.}(N) + 3 \times (+I) = 0 \Leftrightarrow \text{n.o.}(N) = -III$

Pour HNO_2 : $\text{n.o.}(H) + \text{n.o.}(N) + 2 \times \text{n.o.}(O) = 0 \Leftrightarrow (+I) + \text{n.o.}(N) + 2 \times (-II) = 0 \Leftrightarrow \text{n.o.}(N) = +III$

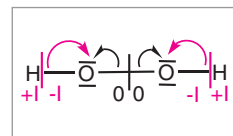
La même méthode est appliquée pour tous les composés, les résultats sont récapitulés dans le tableau suivant :

composé	NH_3	NH_4^+	NO	NO_2	HNO_2	HNO_3
n.o.(N)	$-III$	$-III$	$+II$	$+IV$	$+III$	$+V$

b. Le calcul du nombre d'oxydation d'un élément chimique est basé sur la différence d'électronégativité des éléments. On attribue, par convention, les électrons de liaison entre deux atomes au plus électronégatif des deux. Le nombre d'oxydation quantifie l'excès ou le défaut d'électron(s) par rapport à l'atome isolé.

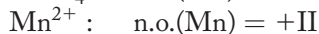
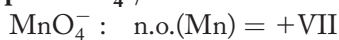
On met en application cette règle sur la molécule de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , dont on nous donne la forme de Lewis. On attribue le doublet de liaison à l'atome d'oxygène dans le cas de la liaison avec l'hydrogène, mais on partage équitablement le doublet dans le cas de la liaison entre les deux oxygènes. Au

final, les deux oxygènes sont excédentaires d'un électron par rapport à l'atome d'oxygène isolé. Ils sont donc au nombre d'oxydation $-I$. Les hydrogènes se trouvent au nombre d'oxydation usuel $+I$.

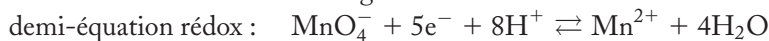
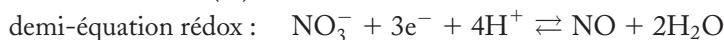
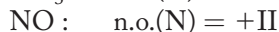
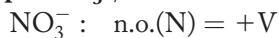
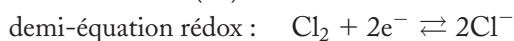
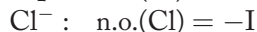
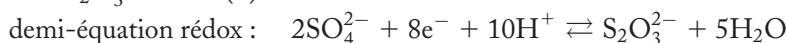
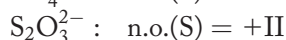
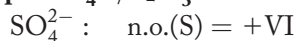
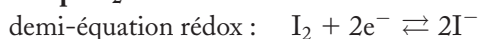
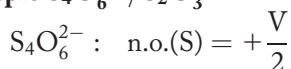


2.a. Pour écrire des demi-équations électroniques des couples rédox, on applique les règles énoncées dans la partie cours, à savoir :

- le nombre d'électrons échangés par atome est égal à la variation du nombre d'oxydation
- la conservation de la matière et l'électroneutralité sont assurées par l'ajout si nécessaire d'ions hydrogène et de molécules d'eau.

Couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 

$\Delta \text{n.o.} = 5 \Rightarrow 5$ électrons échangés

**Couple NO_3^-/NO** **Couple Cl_2/Cl^-** **Couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$** **Couple I_2/I^-** **Couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$** 

b. La formule de Nernst donne l'expression du potentiel redox pour un couple donné.

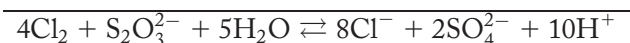
Pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$:

$$E = E_1^\circ + \frac{0,06}{5} \times \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1,50 + 0,012 \times \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Pour le couple NO_3^-/NO :

$$E = E_2^\circ + \frac{0,06}{3} \times \log \frac{[\text{NO}_3^-] \times [\text{H}^+]^4}{p_{\text{NO}}} = 0,96 + 0,02 \times \log \frac{[\text{NO}_3^-] \times [\text{H}^+]^4}{p_{\text{NO}}}$$

3.a. $4 \times (\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-)$



b. $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$

On détecte la fin de la réaction correspondant à la disparition du diiode par ajout d'empois d'amidon, indicateur coloré de l'iode. L'iode et l'empois d'amidon forment un complexe coloré bleu intense caractéristique, permettant de détecter la présence de I_2 jusqu'à des concentrations de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ environ.

2 1.a. On a dit dans l'exercice précédent que le nombre d'oxydation caractérisait l'état d'oxydation (gain ou perte d'électron) d'un élément par rapport à son atome isolé.

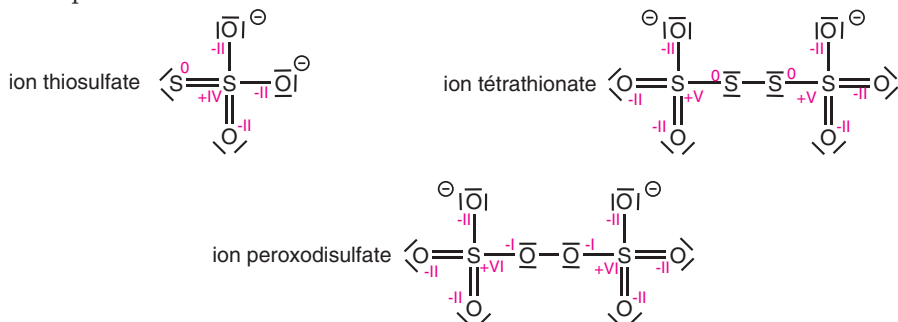
L'oxygène et le soufre sont les deux premiers éléments de l'antépénultième colonne de la classification périodique des éléments, la colonne VIA. Leurs configurations électroniques sont donc respectivement :

$1s^2 2s^2 2p^4$ pour l'oxygène

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ pour le soufre.

soit pour leur couche externe : $ns^2 np^4$, avec une tendance naturelle (forte électronégativité de l'oxygène surtout) à gagner les deux électrons nécessaires à acquérir la configuration électronique du gaz rare qui les suit. Cela correspond à un nombre d'oxydation minimal de $-II$. Pour obtenir une couche de valence saturée à huit électrons, l'oxygène et le soufre peuvent se lier avec d'autres atomes dans des composés chimiques. Si l'oxygène est lié avec un autre oxygène, au sein des peroxydes, il sera au nombre d'oxydation $-I$. Et dans la molécule de dioxygène, il est au nombre d'oxydation de 0. Même comportement pour le soufre, que l'on peut donc trouver aux nombres d'oxydations $-I$ et 0. Le soufre étant moins électronégatif que l'oxygène, s'il est lié avec des atomes plus électronégatifs que lui, il peut se trouver à un nombre d'oxydation positif. Cela correspond à l'attribution conventionnelle des doublets de liaison aux atomes liés au soufre considéré. Le soufre possède 6 électrons sur sa couche externe. Il n'est pas limité comme l'oxygène par la règle de l'octet grâce à la sous couche 3d potentiellement utilisable. Il peut donc engager jusqu'à 6 liaisons avec des atomes plus électronégatifs que lui, et se trouver au nombre d'oxydation $+VI$, qui est la valeur maximale qu'il puisse atteindre (dans SO_3 par exemple). L'état d'oxydation intermédiaire $+IV$ est également possible, comme par exemple dans la molécule SO_2 .

b. Pour calculer le nombre d'oxydation des atomes de soufre dans les trois ions considérés, nous raisonnons sur la structure de Lewis de ces ions. Pour chaque liaison soufre-oxygène, simple ou double, on attribue conventionnellement les doublets de liaison à l'oxygène, donc une perte électronique et une augmentation du nombre d'oxydation du soufre. Pour chaque liaison soufre-soufre, il y a un partage équitable des doublets électroniques, donc un gain nul pour les deux atomes de soufre.



2.a. Pour les trois couples considérés, établissons la demi-équation électronique, l'expression du potentiel donné par la loi de Nernst, l'expression du potentiel standard apparent et sa valeur à $pH = 3$.

Couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

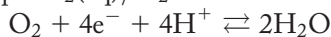


$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{6} \times \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$E_1^{0'} = E_1^0 + \frac{0,06}{6} \times \log [\text{H}^+]^{14} = 1,33 - 0,14 \times \text{pH};$$

$$E_1^{0'} = 0,91 \text{ V/ENH à pH} = 3$$

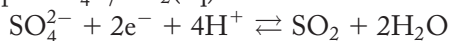
Couple $\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}$



$$E = E_2^0 + \frac{0,06}{4} \times \log \frac{[\text{O}_2] \times [\text{H}^+]^4}{1}$$

$$E_2^{0'} = 1,23 - 0,06 \times \text{pH}; \quad E_2^{0'} = 1,05 \text{ V/ENH à pH} = 3$$

Couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2(\text{aq})$



$$E = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \times [\text{H}^+]^4}{[\text{SO}_2]}$$

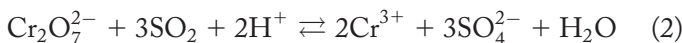
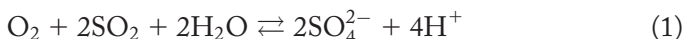
$$E_3^{0'} = 0,20 - 0,12 \times \text{pH}; \quad E_3^{0'} = -0,16 \text{ V/ENH à pH} = 3$$

On peut prévoir le sens des réactions d'oxydoréduction à partir des valeurs des potentiels standard apparents. À pH = 3, les potentiels standard se classent dans l'ordre :

$$E_2^{0'} > E_1^{0'} \gg E_3^{0'}$$

Les couples sont placés sur une échelle de potentiels standard dans la figure ci-contre.

SO_2 est donc largement le réducteur le plus fort parmi les trois couples, et peut réduire à la fois le dioxygène dissous ainsi que les ions dichromate selon les réactions :



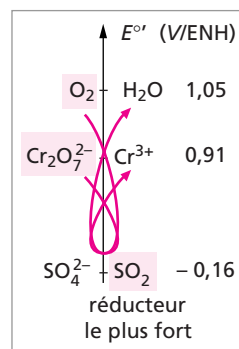
b. D'après la stœchiométrie des réactions (1) et (2) précédentes, la quantité de SO_2 à injecter quotidiennement est donnée par :

$$n_{\text{SO}_2}^{\text{total}} = n_{\text{SO}_2}^{\text{consommé par (1)}} + n_{\text{SO}_2}^{\text{consommé par (2)}} = 2 \times n_{\text{O}_2}^{\text{rejeté}} + 3 \times n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\text{rejeté}}$$

$$\text{avec } n_{\text{O}_2}^{\text{rejeté}} = \frac{V_{\text{rejeté}} \times C_{\text{O}_2}^{\text{massique}}}{M_{\text{O}_2}} \text{ et } n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\text{rejeté}} = \frac{V_{\text{rejeté}} \times C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^{\text{massique}}}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}$$

Soit une masse de SO_2 journalière :

$$m_{\text{SO}_2}^{\text{à injecter}} = M_{\text{SO}_2} \times V_{\text{rejeté}} \times \left(\frac{2 \times C_{\text{O}_2}^{\text{massique}}}{M_{\text{O}_2}} + \frac{3 \times C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^{\text{massique}}}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} \right)$$



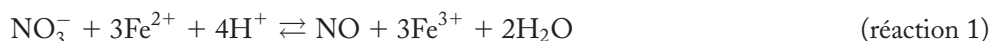
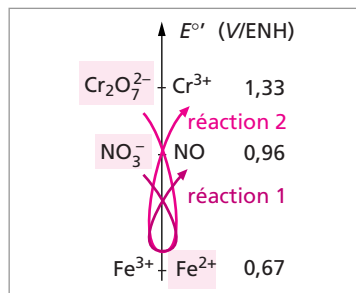
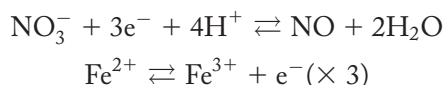
A.N.

$$m_{\text{SO}_2}^{\text{à injecter}} = (32 + 2 \times 16) \times (100 \cdot 10^3) \times \left(\frac{2 \times 5 \cdot 10^{-3}}{2 \times 16} + \frac{3 \times 72 \cdot 10^{-3}}{2 \times 39,1 + 2 \times 52 + 7 \times 16} \right)$$

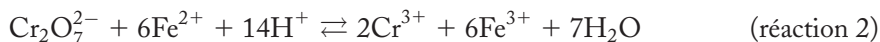
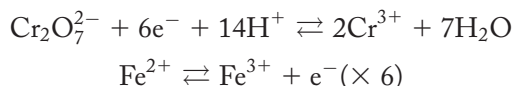
$$= 6\,699 \text{ g.}$$

3 1. Pour justifier les réactions d'oxydoréduction mises en jeu au cours du dosage, examinons les positions relatives des trois couples redox en comparant leurs potentiels standard.

a. Réaction 1 entre les ions nitrate et les ions fer (II) :



b. Réaction 2 entre les ions dichromate et les ions fer (II) en excès :



2. La réaction 1 est lente. En chauffant le mélange solution d'engrais + solution de Fe^{2+} , on accélère cette réaction afin de réduire tous les ions nitrate, ce qui est indispensable pour le dosage à réaliser.

3. La solution S2 est étalonnée par la solution de dichromate. Deux dosages concordants ont été réalisés ; il faut prendre la moyenne des deux volumes équivalents pour déterminer la concentration C2 de la solution de Fe^{2+} .

D'après la stœchiométrie de la réaction 2, à l'équivalence :

$$\frac{n_{\text{CrO}_7^{2-}}^{\text{ajouté}}}{1} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial}}}{6} \Leftrightarrow C_3 \times \frac{V_1 + V_2}{2} = \frac{V_{\text{S2}} \times C_2}{6} \Leftrightarrow C_2 = \frac{6 \times C_3 \times (V_1 + V_2)}{2 \times V_{\text{S2}}}$$

A.N. $C_2 = \frac{6 \times 1,667 \cdot 10^{-2} \times (19,55 + 19,70)}{2 \times 10,00} = 0,196 \text{ mol.L}^{-1}$

4. Le protocole décrit un dosage en retour des ions nitrate. On mélange un excès connu d'ions Fe^{2+} avec la solution contenant les ions nitrate. On laisse réagir quelques minutes en chauffant le mélange. On dose enfin l'excès d'ions Fe^{2+} par une solution étalon de

dichromate de potassium. La différence permet de déterminer la concentration de la solution contenant les ions nitrate.

Bilan de matière :

$$n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{total}} = n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{réagissant avec NO}_3^-} + n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{en excès}}$$

D'après la stœchiométrie des deux réactions mises en jeu :

$$n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{total}} = 3 \times n_{\text{NO}_3^-}^{\text{introduit}} + 6 \times n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\text{dosant l'excès de Fe}^{2+}}$$

$$C_2 \times V_{S2} = 3 \times V_{S1} \times C_1 + 6 \times V_e \times C_3$$

On en déduit la concentration en ions nitrate dans la solution S1 :

$$C_1 = \frac{C_2 \times V_{S2} - 6 \times V_e \times C_3}{3 \times V_{S1}}$$

$$\text{A.N. } C_1 = \frac{0,196 \times 20,00 - 6 \times 15,65 \times 1,667 \cdot 10^{-2}}{3 \times 20,00} = 3,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Sachant que l'on a préparé 250 mL de la solution S1 d'engrais, à partir des 2,15 g pesés, la quantité de matière d'ions nitrate introduite est :

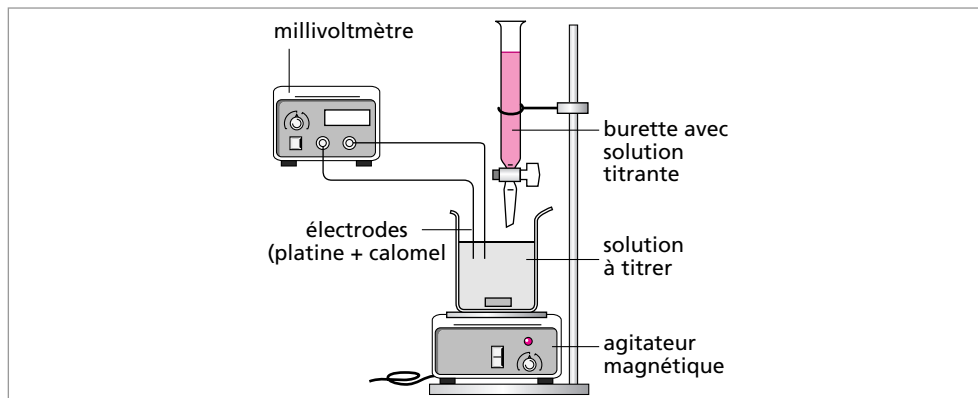
$$n_{\text{NO}_3^-}^{\text{échantillon}} = C_1 \times V_{S1}^{\text{total}} = 3,92 \cdot 10^{-2} \times 0,250 = 9,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

5. Le pourcentage d'azote « nitrique » est donné par la relation :

$$\% \text{ azote nitrique} = \frac{\text{masse d'azote contenue dans les nitrates}}{\text{masse totale d'engrais}} = \frac{n_{\text{NO}_3^-} \times M_N}{m_{\text{engrais}}}$$

$$\text{A.N. } \% \text{ azote nitrique} = \frac{9,81 \cdot 10^{-3} \times 14}{2,15} = 0,0639 \approx 6,4 \%$$

6. Le schéma du montage expérimental d'un dosage potentiométrique est donné ci-dessous.



Les deux électrodes utilisées pour ce dosage sont :

- une électrode de platine dont le potentiel est fonction des couples redox en solution ;
- une électrode de référence au calomel de potentiel constant.

L'électrode de référence est décrite dans le schéma ci-contre.

Représentation schématique de la chaîne électrochimique de mesure :



7.a. Le potentiel de l'électrode de platine est fonction des deux couples redox en solution au cours du dosage $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$. Ce potentiel est donné par la loi de Nernst pour les deux couples.

La différence de potentiel mesurée U peut donc s'exprimer :

$$U = E_{\text{Pt}} - E_{\text{réf}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} + 0,06 \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - E_{\text{ECS}}$$

$$= 0,67 + 0,06 \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - 0,245$$

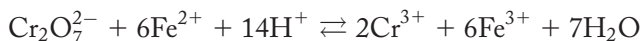
$$U = 0,425 + 0,06 \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (\text{relation 1})$$

ou
$$U = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,06}{6} \times \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} - E_{\text{ECS}}$$

$$U = 1,085 + 0,01 \times \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad (\text{relation 2})$$

b. On a établi deux formules pour calculer la différence de potentiel U . On utilisera de préférence la formule faisant intervenir les espèces majoritaires dans le mélange.

Rappel de la réaction de dosage :

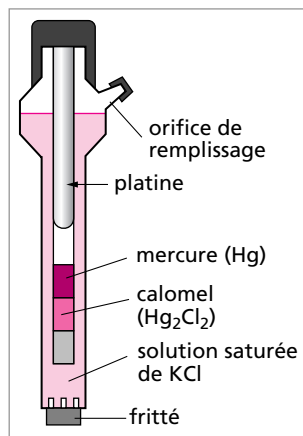


avec les ions Fe^{2+} dosés contenus dans le bécher et les ions dichromate ajoutés à la burette.

– Avant l'équivalence, les espèces présentes majoritairement dans le bécher sont : Fe^{2+} restant, Fe^{3+} et Cr^{3+} formés.

On utilise donc la relation 1 établie à la question précédente, sachant que :

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{2+}]_{\text{restant}} &= \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial}} - 6 \times n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\text{ajouté}}}{V_{\text{total}}} = \frac{6 \times C_3 \times V_{\text{eq}} - 6 \times C_3 \times V}{V_{\text{initial}} + V} \\ &= \frac{6 \times 1,667 \cdot 10^{-2} \times (V_{\text{eq}} - V)}{10 + 50 + 10 + V} \end{aligned}$$



V exprimé en mL et $V_{\text{eq}} = \frac{V_1 + V_2}{2} = 19,63 \text{ mL}$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{formé}} = \frac{6 \times n_{\text{CrO}_7^{2-}}^{\text{ajouté}}}{V_{\text{total}}} = \frac{6 \times C_3 \times V}{V_{\text{initial}} + V} = \frac{6 \times 1,667 \cdot 10^{-2} \times V}{10 + 50 + 10 + V}$$

La relation 1 devient $U = 0,425 + 0,06 \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,425 + 0,06 \times \log \frac{V}{19,63 - V}$

Calcul de U avant l'équivalence :

V en mL	1	10	18
U en V	0,349	0,426	0,488

– Après l'équivalence, les espèces présentes majoritairement dans le bécher sont : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en excès, Fe^{3+} et Cr^{3+} formés.

On va utiliser la relation 2, avec :

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{excès}} = \frac{n_{\text{CrO}_7^{2-}}^{\text{excès}}}{V_{\text{total}}} = \frac{C_3 \times (V - V_{\text{eq}})}{V_{\text{initial}} + V} = \frac{1,667 \cdot 10^{-2} \times (V - 19,63)}{70 + V}$$

$$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{formé}} = \frac{2 \times n_{\text{CrO}_7^{2-}}^{\text{équivalence}}}{V_{\text{total}}} = \frac{2 \times C_3 \times V_{\text{eq}}}{V_{\text{initial}} + V} = \frac{2 \times 1,667 \cdot 10^{-2} \times 19,63}{70 + V}$$

avec $\text{pH} = 0$ constant.

La relation 2 devient :

$$\begin{aligned} U &= 1,085 + 0,01 \times \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ &= 1,085 + 0,01 \times \log \frac{1,667 \cdot 10^{-2} \times (V - 19,63) \times 1^{14} \times (70 + V)}{(2 \times 1,667 \cdot 10^{-2} \times 19,63)^2} \end{aligned}$$

$$U = 1,085 + 0,01 \times \log [3,89 \cdot 10^{-2} \times (V - 19,63) \times (70 + V)]$$

avec toujours V en mL.

Calcul de U après l'équivalence :

V en mL	21	25	30
U en V	1,092	1,098	1,101

– À l'équivalence, il faut combiner les deux relations car il n'y a pas de couples ayant ses deux espèces majoritaires.

La stœchiométrie de la réaction de dosage nous donne les deux relations :



En combinant les deux relations afin d'avoir la même valeur devant le logarithme :

$$U = 0,425 + 0,06 \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (\text{relation 1})$$

$$U = 1,085 + 0,01 \times \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad (\times 6) \quad (\text{relation 2})$$

$$7 \times U = 6 \times 1,085 + 0,425 + 0,06 \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \times \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$\begin{aligned} U &= 0,991 + \frac{0,06}{7} \times \log \frac{3 \times [\text{Cr}^{3+}]}{6 \times [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} \times \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times 1^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ &= 0,991 + \frac{0,06}{7} \times \log \frac{1}{2 \times [\text{Cr}^{3+}]} \end{aligned}$$

$$\text{avec } [\text{Cr}^{3+}] = \frac{2 \times n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\text{eq}}}{V_{\text{total}}} = \frac{2 \times 1,667 \cdot 10^{-2} \times 19,63}{70 + 19,63} = 7,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La valeur de différence de potentiel à l'équivalence est : $U_{eq} = 1,007 \text{ V}$

8. On obtient le tracé de la courbe de dosage $U = f(V)$ représenté sur la figure ci-contre

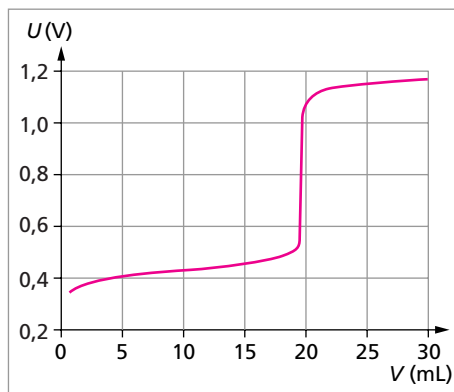
9. Nous avons précédemment expliqué que le potentiel mesuré après l'équivalence était fixé par le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$. Or le potentiel standard de ce couple est supérieur à celui du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) > E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}).$$

Donc en théorie, les ions dichromate ne devraient pas exister en solution aqueuse.

Cependant la réaction de réduction des ions dichromate par l'eau est très lente. Ce qui permet de conserver quelque temps les solutions de dichromate au laboratoire.

Une autre conséquence de ce phénomène cinétique est que le potentiel mesuré au cours du dosage après l'équivalence est *un potentiel mixte* entre les deux couples rédox qui sont deux couples lents (couple mixte $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{H}_2\text{O}$).



4 1.a. Pour le couple $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$, on a :

– demi-équation électronique : $\text{Cl}_{2,\text{g}} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{\text{aq}}^-$ (E1)

– potentiel d'oxydoréduction : $E = E_{\text{Cl}_{2,\text{g}}/\text{Cl}_{\text{aq}}^-}^0 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2}$

Couple O_{2g}/H_2O_l

– demi-équation électronique : $O_{2g} + 4e^- + 4H^+ \rightleftharpoons 2H_2O_l$ (E2)

– potentiel d'oxydoréduction : $E = E_{O_{2g}/H_2O_l}^0 + \frac{0,06}{4} \times \log \frac{P_{O_2} \times [H^+]^4}{1}$

2.a. La réaction considérée est la combinaison des deux demi-équations électroniques, (E1) – $\frac{1}{2}$ (E2), correspondant à l'échange de 2 électrons.

On obtient : $H_2O_l + Cl_{2g} \rightleftharpoons 2H_{aq}^+ + 2Cl_{aq}^- + \frac{1}{2}O_{2g}$ (réaction 1)

L'expression de la constante d'équilibre en fonction des potentiels standard est :

$$K = 10^{\frac{2}{0,06} \times (E_{Cl_2/Cl^-}^0 - E_{O_2/H_2O}^0)}$$

A.N. $K = 10^{\frac{2}{0,06} \times (1,36 - 1,23)} = 2,15 \cdot 10^4$

b. Expression de la constante d'équilibre en fonction des activités des espèces :

$$K = \frac{[H^+]^2 \times [Cl^-]^2 \times P_{O_2}^{1/2}}{P_{Cl_2}}$$

avec $P_{Cl_2} = 0,1$ bar ; $P_{O_2} = 0,2$ bar ; $[H^+] = [Cl^-] = C$ ne provenant que de la réaction 1. On en déduit :

$$[H^+] = [Cl^-] = \sqrt[4]{\frac{K \times P_{Cl_2}}{P_{O_2}^{1/2}}}$$

A.N. $C_{HCl} = \sqrt[4]{\frac{2,15 \cdot 10^4 \times 0,1}{(0,2)^{1/2}}} = 8,3 \text{ mol.L}^{-1}$.

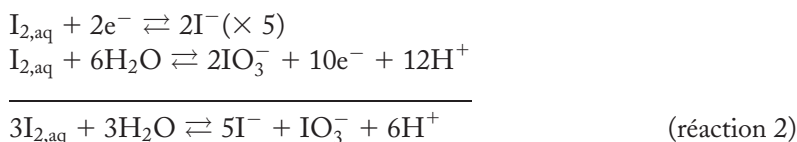
c. L'eau de chlore se transforme lentement en acide chlorhydrique selon la réaction 1. On peut conserver quelque temps dans des conditions optimisées les solutions d'eau de chlore (dans un endroit frais à l'abri de la lumière) car la réduction du chlore par l'eau est lente.

3. Le calcul de l'enthalpie standard de la réaction 1 s'obtient par :

$$\Delta_r G_{298 \text{ K}}^0 = -2 \times F \times (E_{Cl_2/Cl^-}^0 - E_{O_2/H_2O}^0)$$

A.N. $\Delta_r G_{298 \text{ K}}^0 = -2 \times 96 500 \times (1,36 - 1,23) = -25,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$

4. a. Les deux couples mis en jeu sont : $I_2(aq)/I^-$ et $IO_3^-/I_2(aq)$



b. La réaction 2 correspond à l'échange de 5 électrons. L'expression de la constante K_1 est :

$$K_1 = 10^{\frac{5}{0,06} \times (E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 - E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^0)}$$

A.N. $K_1 = 10^{\frac{5}{0,06} \times (0,621 - 1,20)} = 5,6 \cdot 10^{-49}$

c. La constante d'équilibre s'écrit $K_1 = \frac{[\text{I}^-]^5 \times [\text{IO}_3^-] \times [\text{H}^+]^6}{[\text{I}_2]^3}$

On pose $K_2 = \frac{[\text{I}^-]^5 \times [\text{IO}_3^-]}{[\text{I}_2]^3} = \frac{K_1}{[\text{H}^+]^6}$, la constante apparente. À pH donné, la valeur de K_2 est calculable.

On cherche la valeur de pH pour laquelle $K_2 = 1$:

$$K_2 = K_1 \times [\text{H}^+]^{-6} = K_1 \times (10^{-\text{pH}})^{-6} = K_1 \times 10^{6 \times \text{pH}} \quad \text{soit} \quad \frac{K_2}{K_1} = 10^{6 \times \text{pH}}$$

$$\text{d'où } \text{pH} = \frac{1}{6} \times \log \frac{K_2}{K_1}$$

A.N. $\text{pH} = \frac{1}{6} \times \log \frac{1}{5,6 \cdot 10^{-49}} = 8,0.$

d. K_2 est une fonction du rapport des concentrations des ions I^- et IO_3^- sur la concentration de I_2 . Si la valeur de K_2 est grande, cela signifie que le mélange en équilibre contient majoritairement des ions I^- et IO_3^- ; la réaction est donc fortement déplacée dans le sens de la dismutation.

À l'inverse, une valeur très faible de K_2 signifie un mélange contenant majoritairement du diiode, qui est donc stable et ne se dismute quasiment pas.

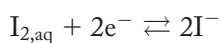
À $\text{pH} = 0$: $K_2 = K_1 \times [\text{H}^+]^{-6} = K_1 \times (1)^{-6} = K_1 = 5,6 \cdot 10^{-49}$;

$K_2 \ll 1$, le diiode est stable à cette valeur de pH.

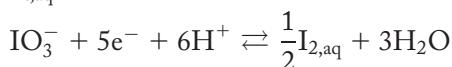
À $\text{pH} = 10$: $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-49} \times (10^{-10})^{-6} = 5,6 \cdot 10^{11}$;

$K_2 \gg 1$, le diiode se dismute et n'est plus stable à cette valeur de pH.

Le potentiel standard du couple IO_3^-/I^- est calculé en combinant les couples $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-$ et $\text{IO}_3^-/\text{I}_2(\text{aq})$.



$$\Delta_r G_1^0 = -2 \times F \times E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0$$



$$\Delta_r G_2^0 = -5 \times F \times E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^0$$

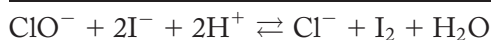
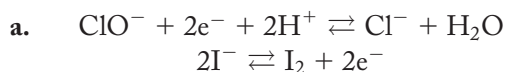


$$\Delta_r G_3^0 = -6 \times F \times E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^0$$

L'enthalpie libre standard de réaction étant une grandeur additive, contrairement aux potentiels standard : $\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0 \Rightarrow 6 \times E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^0 = 5 \times E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^0 + E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0$

On en déduit : $E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^0 = \frac{1}{6} \times (5 \times 1,20 + 0,621) = 1,10 \text{ V/ENH}$

5. Le dosage d'une eau de javel est un dosage indirect. On fait réagir les ions ClO^- avec des ions I^- en milieu acide, pour les transformer quantitativement en I_2 . Le I_2 formé est dosé par des ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.



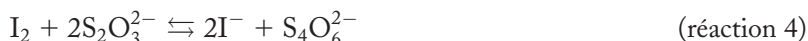
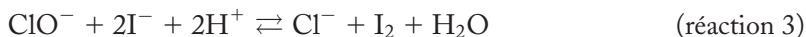
b. En milieu basique, le diiode se dismuté d'après la question 4.d. En milieu très acide, la présence dans l'eau de javel des ions ClO^- et Cl^- entraîne le risque de formation de dichlore, gaz très toxique, selon la réaction :



c. L'ajout d'acide éthanoïque dans le milieu réactionnel entraîne la formation d'un mélange $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ qui tamponne la solution à une valeur de pH proche de son $\text{p}K_a = 4,8$.

L'ajout d'acide chlorhydrique, acide fort, rendrait le milieu beaucoup plus acide à un pH très inférieur à 5.

d. Réactions mises en jeu au cours du dosage :



D'après la stœchiométrie des réactions 3 et 4, on a :

$$n_{\text{ClO}^-}^{\text{introduit au départ}} = n_{\text{I}_2}^{\text{formé selon 3}} = \frac{1}{2} \times n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\text{ajouté à l'équivalence}}$$

La concentration de la solution diluée 20 fois à partir de la solution commerciale d'eau de javel est :

$$C_{\text{sol diluée}} \times V_{\text{prise d'essai}} = \frac{1}{2} \times C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times V_{\text{eq}}$$

$$C_{\text{sol diluée}} = \frac{0,1 \times 18}{2 \times 10} = 0,09 \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration de la solution commerciale vaut donc :

$$C_{\text{commerciale}} = 20 \times C_{\text{sol diluée}} = 1,8 \text{ mol.L}^{-1}.$$

5 1. Il faut tout d'abord déterminer le nombre d'oxydation de l'iode dans les différentes espèces considérées :

nombre d'oxydation (n.o.)	- I	0	+ I	+ V
espèce(s)	I^-	I_2	$\text{HIO} ; \text{IO}^-$	$\text{HIO}_3 ; \text{IO}_3^-$

Avant de tracer le diagramme de Frost, il est nécessaire de calculer le potentiel standard $E^\circ(\text{HIO}_3/\text{I}_2)$:

$$E_{\text{HIO}_3/\text{I}_2}^0 = \frac{1}{5} \times (E_{\text{HIO}/\text{I}_2}^0 + 4 \times E_{\text{HIO}_3/\text{HIO}}^0) = \frac{1}{5} \times (1,45 + 4 \times 1,13) = 1,194 \text{ V}$$

On place sur le diagramme de Frost toutes les espèces contenant de l'iode aux différents degrés d'oxydation à pH donné. Chaque espèce X est représentée par un point de coordonnées (n.o.(I)_{dans X} ; n.o. $\times E^\circ(\text{X}/\text{I}_2)$). C'est un diagramme d'état d'oxydation de l'élément chimique iode. Reportons les coordonnées des espèces considérées à pH = 0 dans le tableau :

espèces X	I^-	I_2	HIO	HIO_3
n.o.	-I	0	I	V
n.o. $\times E^\circ(\text{X}/\text{I}_2)$	-0,535	0	1,45	5,97

À pH = 14, on trace le diagramme de Frost en utilisant les potentiels standard apparents. Calcul de $E'^0(\text{IO}^-/\text{I}_2)$ et $E'^0(\text{IO}_3^-/\text{I}_2)$ à partir des données :

$$2 \times E_{\text{IO}^-/\text{I}^-}^0 = E_{\text{IO}^-/\text{I}_2}^0 + E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 \Leftrightarrow E_{\text{IO}^-/\text{I}_2}^0 = 2 \times 0,49 - 0,535 = 0,445 \text{ V}$$

$$E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^0 = \frac{1}{5} \times (4 \times E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^0 + E_{\text{IO}^-/\text{I}_2}^0) \Leftrightarrow E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^0 = \frac{1}{5} \times (4 \times 0,26 + 0,445) = 0,297 \text{ V}$$

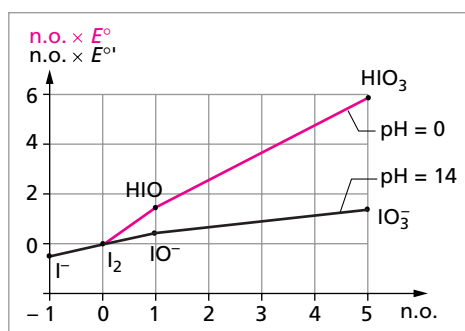
Coordonnées des différentes espèces dans le diagramme de Frost à pH = 14 :

espèces X	I^-	I_2	IO^-	IO_3^-
n.o.	-I	0	I	V
n.o. $\times E^\circ(\text{X}/\text{I}_2)$	-0,535	0	0,445	1,485

Le diagramme de Frost de l'iode à pH = 0 et pH = 14 est représenté sur la figure ci-contre.

2. Le diagramme de Frost permet de prévoir la stabilité d'une espèce donnée à partir de la position relative du point la représentant sur le diagramme par rapport aux points figurant les autres espèces.

Prenons le cas du diiode I_2 à pH = 0. Si l'on trace les segments reliant les points entourant le diiode sur le diagramme, segment $[\text{I}^- ; \text{HIO}]$ et segment $[\text{I}^- ; \text{HIO}_3]$, on constate que le point figurant I_2 est situé en-dessous de ces deux segments. Cela signifie que l'espèce I_2 est stable à pH = 0.



Par contre, un mélange HIO_3 et I^- n'est pas stable, puisqu'il y a réaction de médiamutation avec formation de diiode, à $\text{pH} = 0$, selon la réaction :

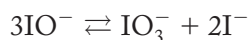


À $\text{pH} = 14$, le triangle reliant les points figurant I^- , I_2 et IO_3^- , permet de prévoir la dismutation du diiode. Le mélange $\text{IO}_3^- + \text{I}^-$ est quant à lui stable.

3. Discutons de la stabilité de l'iode au nombre d'oxydation (I). À $\text{pH} = 0$, le point figurant l'acide hypoiodeux HIO sur le diagramme de Frost est situé au-dessus du segment reliant I_2 et HIO_3 . Donc cette espèce se dismute suivant la réaction :



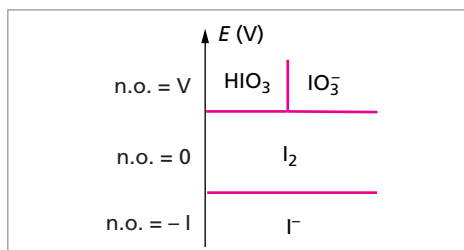
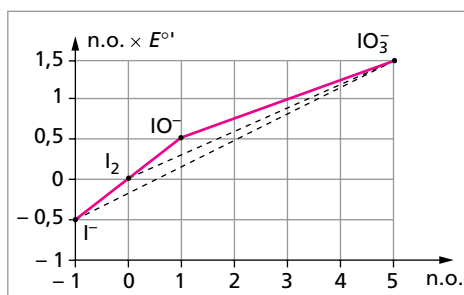
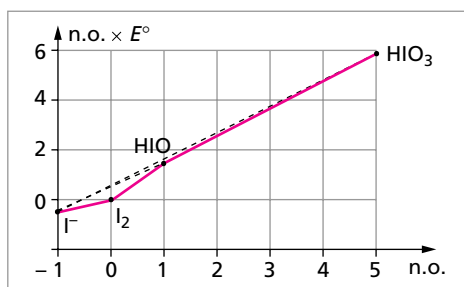
À $\text{pH} = 14$, le point figurant l'ion hypoiodite IO^- est situé au-dessus du segment $[\text{I}^- ; \text{IO}_3^-]$, il y a donc dismutation selon la réaction :



Les espèces chimiques contenant de l'iode au nombre d'oxydation $+I$ ne sont donc pas stables thermodynamiquement quelles que soient les valeurs de pH considérées.

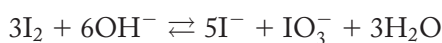
6 1. Les différentes espèces iodées sont classées par nombres d'oxydation décroissants dans le tableau ci-contre.

Une espèce, l'acide iodique HIO_3 , a des propriétés acido-basiques ; c'est un acide faible de $\text{p}K_a = 0,80$. C'est pourquoi on trouve dans le diagramme potentiel-pH une frontière verticale pour les fortes valeurs de potentiels. Elle correspond à la frontière entre les deux espèces HIO_3 et IO_3^- pour laquelle $[\text{HIO}_3] = [\text{IO}_3^-]$. L'équation de cette frontière est, par conséquent, $\text{pH} = \text{p}K_a = 0,80$.

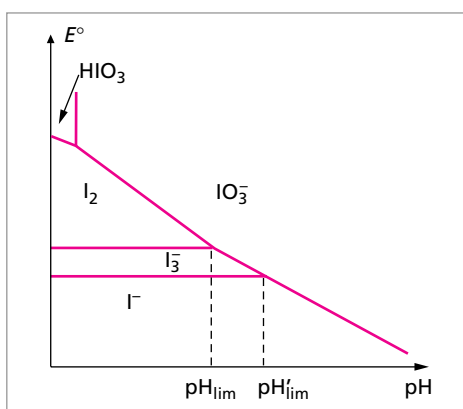
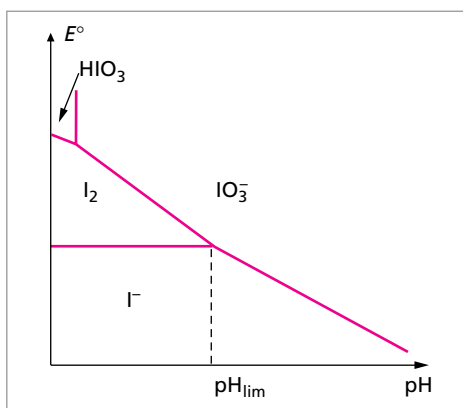


On place les quatre espèces iodées sur le diagramme ci-contre par nombres d'oxydation croissants suivant les potentiels croissants et avec la frontière verticale pour le couple acide-base

2. La zone de prédominance du diiode ne s'étend pas sur toutes les valeurs de pH. À partir du pH_{lim} indiqué sur la figure précédente ($\text{pH}_{\text{lim}} \approx 7$ par lecture graphique) le diiode n'est plus stable. Il se dismute en ions iodure et iodate selon la réaction :

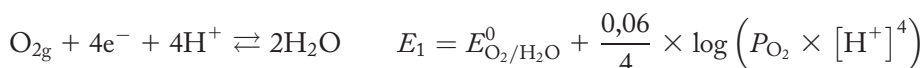


3. Si l'on prend en compte le couple I_3^-/I^- , de potentiel standard $E^\circ = 0,54 \text{ V}$, à la place du couple I_2/I^- , de potentiel standard $E^\circ = 0,62 \text{ V}$, l'équation de la frontière entre l'iode au degré 0 et l'iode au degré -1 est une horizontale (toujours aucune influence du pH) de potentiel légèrement inférieur à la frontière entre I_2 et I^- du diagramme précédemment étudié. Cela augmente légèrement la zone de prédominance de l'iode au degré 0 vers des pH basiques puisque l'on observe sur la figure ci-dessus une valeur de pH'_{lim} supérieure à pH_{lim} précédemment évalué à 7.

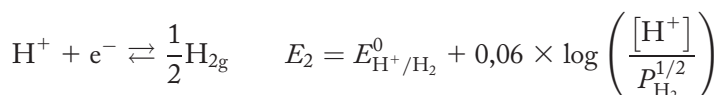


7 1. Le diagramme potentiel-pH de l'eau est un peu particuliers, puisqu'il n'est pas établi pour un élément chimique donné (iode ou fer par exemple), mais pour une espèce chimique : l'eau H_2O . Ce diagramme met en jeu les deux couples redox de l'eau :

- le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$



- le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, ou H^+/H_2 : $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$; c'est le couple de référence pour l'échelle des potentiels standard



On attribue dans l'énoncé la valeur de 1,00 bar aux pressions partielles des gaz. Les équations des frontières séparant les zones de prédominance deviennent :

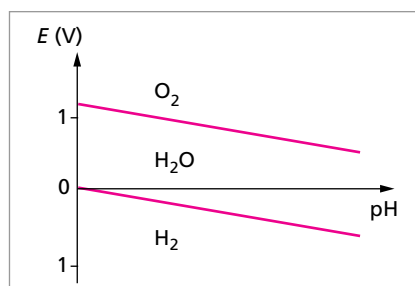
$$\text{frontière } \text{O}_2/\text{H}_2\text{O} : E_1 = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

$$\text{frontière } \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 : E_2 = -0,06 \text{ pH}$$

– Points particuliers :

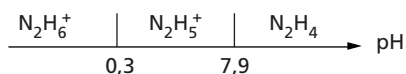
pH	0	14
E_1 (V)	1,23	0,39
E_2 (V)	0,00	-0,84

On obtient le diagramme potentiel-pH simplifié de l'eau représenté sur la figure ci-contre :



2. On a placé sur le diagramme précédent les espèces O_2 , H_2O et H_2 dans leurs zones respectives de stabilité. La bande centrale du diagramme correspond au domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

3. Domaines de prédominance des différentes espèces de l'hydrazine en fonction du pH :



4. Suivant la zone de pH, on considère successivement trois couples rédox où intervient l'espèce acido-basique prédominante :

– $\text{pH} < 0,3$; domaine 1 : couple $\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$

$$\text{N}_2 + 4\text{e}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_6^{2+} \quad E = E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_6^{2+}}^0 + \frac{0,06}{4} \times \log \frac{P_{\text{N}_2} \times [\text{H}^+]^6}{[\text{N}_2\text{H}_6^{2+}]}$$

– $0,3 < \text{pH} < 7,9$; domaine 2 : couple $\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+$

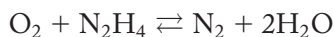
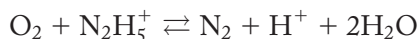
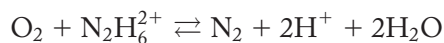
$$\text{N}_2 + 4\text{e}^- + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ \quad E = E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+}^0 + \frac{0,06}{4} \times \log \frac{P_{\text{N}_2} \times [\text{H}^+]^5}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]}$$

– $\text{pH} > 7,9$; domaine 3 : couple $\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4$

$$\text{N}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 \quad E = E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4}^0 + \frac{0,06}{4} \times \log \frac{P_{\text{N}_2} \times [\text{H}^+]^4}{[\text{N}_2\text{H}_4]}$$

La réaction d'oxydation de l'hydrazine se produit en présence de dioxygène. Le couple rédox mis en jeu est : $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$

Les trois réactions d'oxydation suivant les trois domaines de prédominance sont :



Expression des potentiels standard apparents selon les domaines de prédominance :

– domaine 1 $E_1^{0'} = E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_6^{2+}}^0 + \frac{0,06}{4} \times \log [\text{H}^+]^6 = E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_6^{2+}}^0 - 0,09 \times \text{pH}$

– domaine 2 $E_1^{0'} = E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+}^0 - 0,075 \times \text{pH}$

– domaine 3 $E_1^{0'} = E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4}^0 - 0,06 \times \text{pH}$

5. L'énoncé donne la valeur de $E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+}^0$. À partir des expressions des potentiels standard établies à la question précédente, et des constantes d'acidité $\text{p}K_{a1}$ et $\text{p}K_{a2}$ des couples $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}/\text{N}_2\text{H}_5^+$ et $\text{N}_2\text{H}_5^+/\text{N}_2\text{H}_4$, il vient :

$$E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+}^0 = E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_6^{2+}}^0 - 0,015 \times \text{p}K_{a1}$$

$$E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4}^0 = E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+}^0 - 0,015 \times \text{p}K_{a2}$$

A.N. $E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+}^0 = -0,20 \text{ V}$ (d'après l'énoncé)

$$E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_6^{2+}}^0 = -0,20 + 0,015 \times 0,3 = -0,196 \text{ V}$$

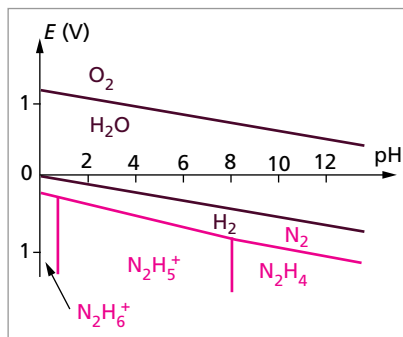
$$E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4}^0 = -0,20 - 0,015 \times 7,9 = -0,319 \text{ V}$$

Calcul de quelques valeurs de potentiels standard apparents des couples de l'hydrazine :

pH	0	0,3	7,9	14
$E^{0'} \text{ (V)}$	-0,196	-0,223	-0,793	-1,159

On superpose le diagramme potentiel-pH de l'eau et le diagramme $E^{0'} = f(\text{pH})$ de l'hydrazine dans la figure ci-contre.

6. On observe sur la figure précédente que, quel que soit le pH, l'oxygène est toujours réduit par l'hydrazine ou ses formes conjuguées. Ces deux espèces ne sont pas stables simultanément, car leurs domaines de stabilité ne se superposent jamais. Cela valide la méthode chimique de dégazage de l'eau.



7. La stœchiométrie des réactions d'oxydation de l'hydrazine établies à la question 4 nous indiquent que O_2 et N_2H_4 , ou ses formes conjuguées, réagissent mole à mole :

$$n_{\text{O}_2}^{\text{à éliminer}} = n_{\text{N}_2\text{H}_4}^{\text{à injecter}}$$

soit un volume d'hydrazine :

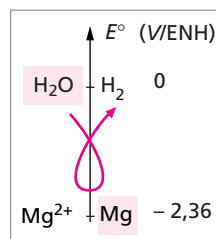
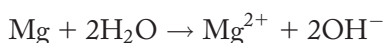
$$v_{\text{N}_2\text{H}_4}^{\text{à injecter}} = \frac{m_{\text{N}_2\text{H}_4}}{\rho_{\text{N}_2\text{H}_4}} = \frac{n_{\text{N}_2\text{H}_4} \times M_{\text{N}_2\text{H}_4}}{\rho_{\text{N}_2\text{H}_4}} = \frac{n_{\text{O}_2}^{\text{à éliminer}} \times M_{\text{N}_2\text{H}_4}}{\rho_{\text{N}_2\text{H}_4}}$$

$$v_{\text{N}_2\text{H}_4}^{\text{à injecter}} = \frac{m_{\text{O}_2} \times M_{\text{N}_2\text{H}_4}}{M_{\text{O}_2} \times \rho_{\text{N}_2\text{H}_4}} = \frac{v_{\text{eau}}^{\text{à traiter}} \times X_{\text{O}_2} \times M_{\text{N}_2\text{H}_4}}{M_{\text{O}_2} \times \rho_{\text{N}_2\text{H}_4}}$$

avec $\rho_{\text{N}_2\text{H}_4}$ la masse volumique de l'hydrazine et X_{O_2} la teneur en dioxygène de l'eau à traiter.

A.N. $v_{\text{N}_2\text{H}_4}^{\text{à injecter}} = \frac{100.10^3 \times 7,68.10^{-6} \times (2 \times 14 + 4)}{2 \times 16 \times 1,01} = 0,760 \text{ cm}^{-3}$

8 1. Le magnésium est un métal très réducteur. Si on compare son potentiel standard à celui du couple de l'eau $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (figure ci-contre), on doit observer la réaction :



2. La réaction ne se produit pas à cause d'un blocage cinétique.

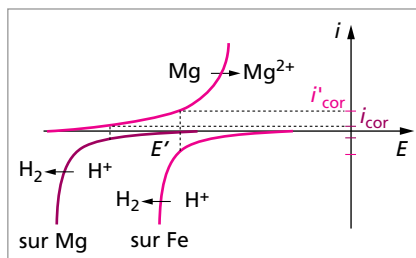
En présence d'acide chlorhydrique, on observe une faible réaction.

La surtension cathodique du couple H^+/H_2 dépend fortement du métal avec lequel il est en contact. Et cette surtension est très grande sur le magnésium. Donc la réaction ne se produit que faiblement. Le magnésium est plus fragile à la corrosion en présence d'ions chlorure et en milieu acide. C'est pourquoi la lame de magnésium est faiblement attaquée dans l'acide chlorhydrique, alors que l'on observe aucune réaction quand on l'immerge dans une eau désaérée.

3. Lorsque l'on touche la lame de magnésium avec un clou en fer, on observe un dégagement gazeux intense de dihydrogène sur celui-ci. Cela est dû au fait que la surtension du couple H^+/H_2 est plus faible sur le fer que sur le magnésium. Par contre, le magnésium se trouvant à un potentiel plus élevé s'oxyde plus rapidement ; le courant de corrosion i_a' est beaucoup plus élevé. On explique ces observations à l'aide des courbes intensité-potentiel des couples redox mis en jeu. Sur ces courbes apparaît l'aspect cinétique des réactions d'oxydoréduction qui est prépondérant.

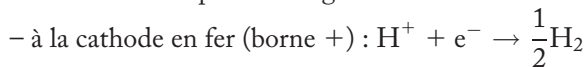
On a représenté les courbes $I-E$ sur la figure ci-contre.

La lame de magnésium plongée dans l'acide chlorhydrique s'oxyde lentement avec un courant de corrosion i_{cor} faible. Si on met la lame en contact avec le clou en fer, elle se trouve au potentiel E' et le courant de corrosion i_{cor}' est beaucoup plus grand. la lame s'oxyde donc plus



vite. Le dihydrogène apparaissant maintenant sur le clou est produit abondamment, proportionnellement à i'_{cor} .

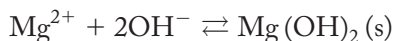
On a réalisé une pile fer-magnésium. Les réactions qui se produisent sont :



4. Le fer est un métal bien moins réducteur que le magnésium. Le potentiel de corrosion du fer est plus élevé que celui du magnésium. Le fer en contact avec le magnésium se trouve à un potentiel appartenant à sa zone d'immunité. Il se trouve ainsi protégé tant qu'il reste du magnésium à son contact. L'application pratique du phénomène précédent est la protection cathodique du fer à l'aide d'une anode sacrificielle en magnésium. Il suffit de fixer une anode de magnésium sur la pièce en fer à protéger (une coque de navire par exemple) pour la protéger.

5. Même si la réaction entre l'eau et le magnésium est très lente, elle finit par corroder totalement ce dernier. La présence de sel dans l'eau de mer accélère ce phénomène. Cependant pour que la pile fonctionne, il faut qu'elle contienne un électrolyte. L'eau de mer, que l'on fait entrer au moment de l'utilisation, joue ce rôle.

6. Le précipité formé est de l'hydroxyde de magnésium, selon la réaction :



Ce précipité n'apparaît que si les concentrations vérifient la condition d'équilibre :

$$[\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = K_s$$

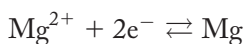
L'augmentation progressive du pH, et par suite celle de la concentration en ions hydroxyde, permet l'apparition du précipité. On peut alors calculer la valeur du K_s de l'hydroxyde de magnésium :

$$K_s = 10^{-2} \times (10^{\text{pH}-14})^2 = 10^{-2} \times (10^{9,5-14})^2 = 10^{-11}$$

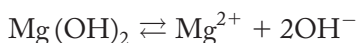
en utilisant $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH}-14}$ à 25 °C

$$K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 10^{-11}$$

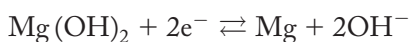
7. À pH = 11, le magnésium au nombre d'oxydation II se trouve sous forme d'hydroxyde :



$$E = E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 + \frac{0,06}{2} \times \log [\text{Mg}^{2+}]$$



$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$$



$$E = E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 + 0,03 \times \log \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2}$$

$$E = E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 + 0,03 \log \frac{K_s}{(10^{\text{pH}-14})^2} = -2,36 + 0,03 \log \frac{10^{-11}}{10^{2\text{pH}-28}} = -1,85 - 0,06\text{pH}$$

$$E = -1,85 - 0,06 \times \text{pH}$$

À $\text{pH} = 11$, le potentiel est égal à $E = -2,51 \text{ V}$

8. Les couples rédox mis en jeu sont Mg^{2+}/Mg jusqu'à un pH de 9,5 ; puis $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}$.

L'équation de la frontière entre les espèces Mg^{2+} et Mg s'obtient à partir de :

$$E = E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 + \frac{0,06}{2} \times \log [\text{Mg}^{2+}]$$

avec par convention à la frontière entre un solide et une espèce en solution : Mg sous forme de trace ; $[\text{Mg}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Il vient $E = -2,36 + \frac{0,06}{2} \times \log [10^{-2}] = -2,42 \text{ V}$.

Pour $\text{pH} > 9,5$; il faut considérer le couple $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}$. L'équation de la frontière a déjà été établie à la question 7 :

$$E = -1,85 - 0,06 \times \text{pH}$$

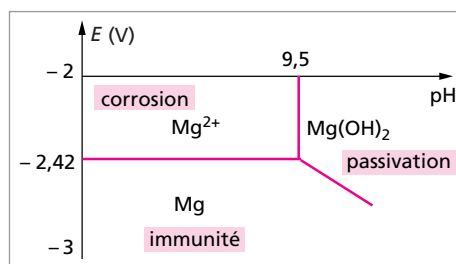
On peut donc tracer le diagramme E - pH du magnésium sur la figure ci-contre.

9. Le diagramme potentiel- pH précédent fait apparaître les zones d'existence des différentes espèces de l'élément magnésium : Mg , Mg^{2+} et $\text{Mg}(\text{OH})_2$. L'oxydation du magnésium peut produire suivant la zone de pH considérée soit une espèce ionique soit un précipité. La formation de l'ion Mg^{2+} correspond à l'oxydation jusqu'à épuisement total du métal. On appelle donc la zone d'existence de Mg^{2+} , « zone de **corrosion** » du magnésium.

La formation de l'hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sur le magnésium produit une espèce solide non conductrice qui recouvre la surface du métal. Une fois celle-ci entièrement recouverte, elle se trouve protégée ou passivée. On appelle la zone d'existence de l'hydroxyde « zone de **passivation** » du magnésium. Dans sa zone d'existence, le métal est stable. On qualifie cette zone de « zone d'**immunité** ».

On a récapitulé les trois zones dans le diagramme ci-dessus.

10. Le principe de l'anodisation consiste à protéger un métal en faisant croître par électrolyse la couche d'oxyde formée à sa surface, le métal à protéger étant l'anode lors de cette opération. L'anodisation de l'aluminium est une technique très utilisée dans l'industrie du bâtiment par exemple. L'aluminium est naturellement recouvert d'une très fine couche d'alumine, Al_2O_3 , qui le protège et permet son emploi comme matériau



d'emballage ou de construction. Par un processus électrolytique, on substitue la couche naturelle par une couche 300 fois plus épaisse donc plus résistante et qui peut même être pigmentée !

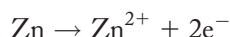
9 1.a. Les piles salines doivent leur nom à la nature acide de l'électrolyte qu'elles contiennent. Dans le cas de la pile Leclanché, l'électrolyte est constitué d'un mélange de chlorure d'ammonium (acide faible) et de chlorure de zinc, $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$, gélifié.

b. Les réactions qui se produisent quand la pile débite sont :

– réduction de l'oxyde de manganèse à la cathode

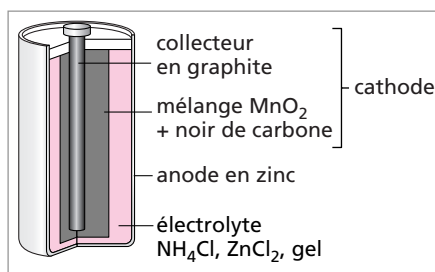


– oxydation du zinc à l'anode



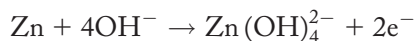
c. Le schéma de la pile est représenté sur la figure ci-contre.

d. La pile est déchargée quand le dioxyde de manganèse, réactif limitant, est épuisé. Pour qu'un générateur électrochimique soit rechargeable, il faut que les systèmes rédox mis en jeu soient tous deux réversibles et que les réactions aux électrodes puissent se produire dans les deux sens. Ce n'est pas le cas pour la pile Leclanché. Quand elle est déchargée, il faut la remplacer.

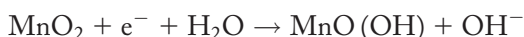


2.a. Dans les piles alcalines, l'électrolyte est constitué d'un gel de potasse KOH . Il s'agit donc d'un électrolyte basique.

b. L'oxydation du zinc à l'anode produit des ions zincate $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$:



et la réduction à la cathode se produit en milieu basique :

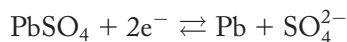


c. Les piles alcalines possèdent de meilleures performances que les piles salines.

Avantages des piles alcalines : plus grande durée de vie ; f.e.m. plus stable dans le temps ; pas de risque d'écoulement (meilleure conservation) donc pas besoin de les retirer en cas de non utilisation des appareils alimentés ; électrolyte plus conducteur, donc faible résistance interne ; fonctionnent aux basses températures (-30°C)

Inconvénients : coût plus élevé que les piles salines ; pas de récupération dans le temps.

3. Le couple rédox mis en jeu à l'anode est PbSO_4/Pb de demi-équation électronique :



Le potentiel est donné par la loi de Nernst :

$$E = E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^0 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

Le potentiel standard du couple PbSO_4/Pb n'est pas donné directement ; il faut l'exprimer en fonction du potentiel standard $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$ et du $K_s(\text{PbSO}_4)$.

Pour le couple Pb^{2+}/Pb :

$$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} \quad \text{et} \quad E = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,06}{2} \times \log [\text{Pb}^{2+}]$$

La formation du précipité de sulfate de plomb :



Il vient :

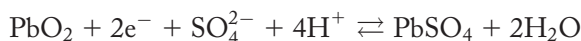
$$E = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + 0,03 \times \log \frac{K_s}{[\text{SO}_4^{2-}]} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + 0,03 \times \log K_s - 0,03 \times \log c$$

avec c la concentration en acide sulfurique considéré comme un diacide fort, donc dissocié totalement (on confond activité et concentration).

Au final le potentiel de l'anode est donné par la relation :

$$E = -0,13 + 0,03 \times \log (2 \cdot 10^{-8}) - 0,03 \times \log c = -0,36 - 0,03 \times \log c$$

4. Le couple rédox mis en jeu à la cathode est $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$:

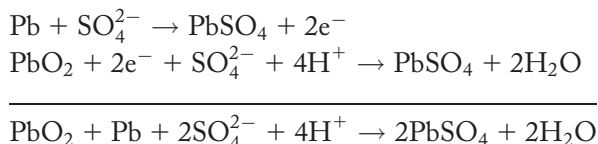


Pour exprimer son potentiel, on utilise les données de l'énoncé, c'est-à-dire $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})$ et $K_s(\text{PbSO}_4)$:

$$E = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]} = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^0 + 0,03 \times \log \frac{[\text{H}^+]^4 \times [\text{SO}_4^{2-}]}{K_s}$$

$$\text{soit } E = 1,46 - 0,03 \times \log (2 \cdot 10^{-8}) + 0,03 \times \log [(2c)^4 \times c] = 1,73 + 0,15 \times \log c$$

5.a. On obtient la réaction bilan de l'accumulateur en combinant les réactions à l'anode et à la cathode :



b. Il y a blocage cinétique de la réaction entre PbO_2 et Pb .

c. La f.e.m. est :

$$E_0 = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

$$\text{soit } E_0 = (1,73 + 0,15 \times \log c) - (-0,36 - 0,03 \times \log c) = 2,09 + 0,18 \times \log c$$

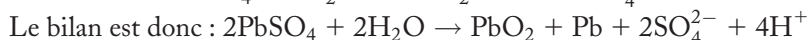
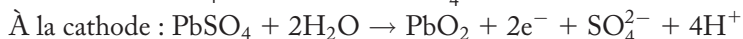
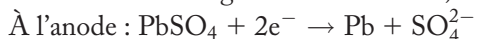
d. En régime de décharge intense, la f.e.m. est fortement diminuée par la chute ohmique aux bornes de l'accumulateur. On rappelle que la f.e.m. est donnée par la relation :

$$U = E - R \times I$$

Le terme $R \times I$ correspond à la chute ohmique.

e. L'utilisation d'acide sulfurique concentré permet d'avoir une bonne conductivité de l'électrolyte, donc une faible résistance interne. Par ailleurs, une grande concentration c en acide sulfurique sera peu modifiée par le fonctionnement de l'accumulateur (voir réaction de décharge), et la f.e.m. restera à peu près constante.

6.a. Lors de la charge de l'accumulateur, il se produit les réactions inverses de la décharge.



b. Il faut appliquer une tension au moins égale à E_0 pour réaliser la charge de l'accumulateur.

c. Au cours de la charge de l'accumulateur, on retransforme le sulfate de plomb formé à la décharge en plomb et en oxyde de plomb. Cela est possible, car les systèmes rédox mis en jeu sont réversibles.

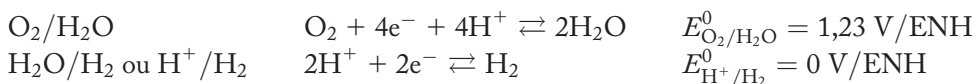
Dès que l'on a épuisé le sulfate de plomb en fin de charge, on réalise l'électrolyse de la solution d'acide sulfurique, donc de l'eau. Cette électrolyse produit du dioxygène et du dihydrogène selon les réactions :



Ces réactions sont cinétiquement beaucoup plus lentes que les réactions citées à la question 6.a.

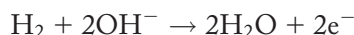
D'un point de vue thermodynamique, il suffirait d'appliquer une tension de l'ordre de $1,23 \text{ V} \left(E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 \right)$ pour réaliser l'électrolyse de l'eau. Mais les phénomènes de surtension imposent l'application d'une tension supérieure à 3 V pour observer réellement cette électrolyse.

10 1. Couples oxydant-réducteur de l'eau, demi-équations électroniques et potentiels standard à 25 °C :

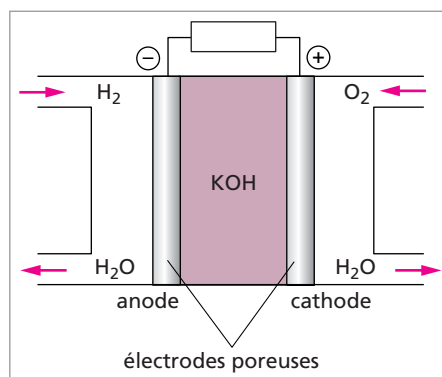


2.a. Schéma de la pile à combustible :

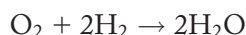
b. À l'anode se produit l'oxydation du dihydrogène :



À la cathode se produit la réduction du dioxygène :

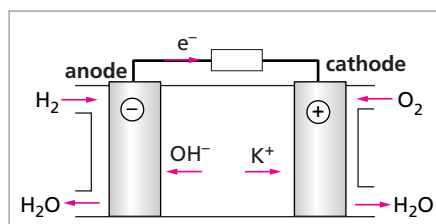


c. L'équation-bilan lorsque la pile débite est :



soit la réaction de synthèse de l'eau à partir du dihydrogène et du dioxygène.

d. Les électrons circulent dans le circuit extérieur depuis la borne - où ils sont produits, vers la borne + du générateur. Les ions circulent dans l'électrolyte de sorte à approvisionner l'anode en ions OH^- consommés, et à conserver l'électroneutralité à la cathode avec apport d'ions K^+ pour compenser la formation d'ions OH^- . Le déplacement des charges a été représenté sur la figure ci-contre.



e. La f.e.m. peut être calculée en utilisant les potentiels standard des deux couples mis en jeu, soit :

$$E^0 = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 1,23 \text{ V}$$

On peut également la calculer à partir de la relation :

$$\Delta_r G^0 = -n \times F \times E^0$$

$\Delta_r G^0$ étant l'enthalpie libre standard de la réaction ; n le nombre d'électrons mis en jeu (ici $n = 4$) ; F le Faraday, charge d'une mole d'électrons.

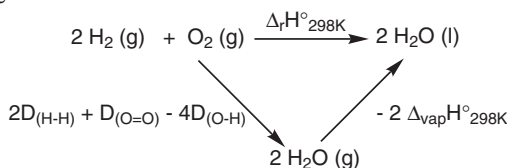
L'enthalpie standard de réaction à 298 K se calcule en posant :

$$\Delta_r G_{298 \text{ K}}^0 = \Delta_r H_{298 \text{ K}}^0 - 298 \times \Delta_r S_{298 \text{ K}}^0$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298 \text{ K}}^0 &= 2 \times S_{\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}}^0 - 2 \times S_{\text{H}_2\text{g}}^0 - S_{\text{O}_{2\text{g}}}^0 = 2 \times 69,9 - 2 \times 130,6 - 205 \\ &= -326,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r H_{298 \text{ K}}^0 = 2 \times D(\text{H}-\text{H}) + D(\text{O}=\text{O}) - 4 \times D(\text{O}-\text{H}) - 2 \times \Delta_{\text{vap}} H_{\text{H}_2\text{O}}^0$$

et en utilisant le cycle



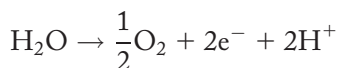
$$\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = 2 \times 436 + 498 - 4 \times 462 - 2 \times 44,03 = -566,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

au final $\Delta_r G^\circ_{298\text{K}} = -566,06 - 298 \times (-0,3264) = -468,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

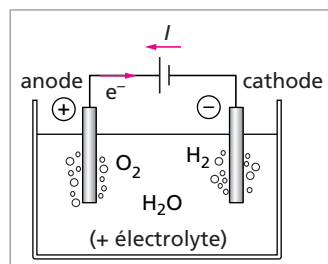
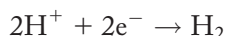
et $E^\circ_{298\text{K}} = -\frac{-468,8 \cdot 10^3}{4 \times 96\,500} = 1,215 \text{ V}$

3.a. Schéma de l'électrolyseur ci-contre.

Oxydation de l'eau à l'anode (borne +):



Réduction de l'eau à la cathode (borne -):



Les réactions sont écrites en milieu acide, anticipant ainsi la question suivante.

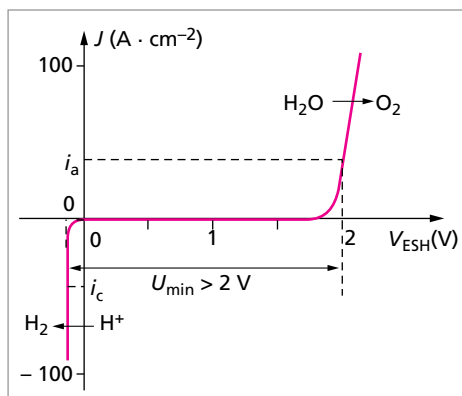
L'équation bilan de l'électrolyse est $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2$

soit l'inverse de la réaction de la pile à combustible.

b. La conductivité de l'eau étant très faible, il faut ajouter des ions dans la solution d'électrolyse pour permettre le passage du courant. Ces ions peuvent provenir de la dissociation d'un acide fort en solution aqueuse par exemple. Il faudra le choisir de sorte que les anions qu'il introduit en solution ne soient pas susceptibles de réagir à la place de l'eau lors de l'électrolyse. Ces anions doivent donc être inertes électrochimiquement, ou « non électroactifs ».

D'après les courbes intensité-potentiel représentées sur la figure de l'énoncé, les ions chlorure Cl^- contenus dans l'acide chlorhydrique sont électroactifs car ils s'oxydent à un potentiel plus bas que le mur de l'eau. Par contre l'oxydation des ions hydrogéné-sulfate HSO_4^- se produit potentiellement bien après celle de l'eau, donc hors de la zone d'électroactivité de l'eau. Ces ions ne sont pas électroactifs dans ces conditions. Il faut donc choisir l'acide sulfurique et éviter l'acide chlorhydrique.

c. On observe sur la figure ci-contre que la différence de potentiel à appliquer aux bornes de l'électrolyseur, pour obtenir l'électrolyse avec un courant appréciable, doit être supérieure à 2 V :



d. Le courant d'électrolyse est égal à $I = 1 \text{ A}$. Par unité de temps, cela correspond à la circulation d'une quantité d'électricité : $\frac{Q}{t} = I = 1 \text{ C.s}^{-1}$

Soit une quantité d'électrons :

$$\frac{n_e}{t} = \frac{I}{F} = \frac{1}{96\,500} = 1,036 \cdot 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}$$

D'après la stoechiométrie des réactions se produisant aux bornes durant l'électrolyse :

$$n_{\text{H}_2} = \frac{n_e}{2} \quad \text{et} \quad n_{\text{O}_2} = \frac{n_e}{4}$$

On produit à l'anode $\frac{n_{\text{O}_2}}{t} = 2,59 \cdot 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}$ de dioxygène

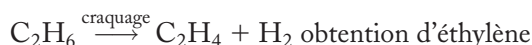
et à la cathode $\frac{n_{\text{H}_2}}{t} = 5,18 \cdot 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}$ de dihydrogène

soit un volume par unité de temps $\frac{V_{\text{H}_2}}{t} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ L.s}^{-1}$ à 25°C .

e. Ce procédé est trop coûteux pour synthétiser industriellement du dihydrogène gazeux. On préfère la méthode de reformage du méthane à la vapeur d'eau selon la réaction :



Le dihydrogène est un produit secondaire du craquage des hydrocarbures. Le craquage, étape dans l'industrie de raffinage des pétroles, est un procédé chimique permettant en les chauffant de fragmenter les longues molécules d'hydrocarbures saturés en molécules plus petites. Il permet également de préparer des hydrocarbures insaturés comme par exemple, lors du craquage de l'éthane :



La principale utilisation industrielle de l'hydrogène est la synthèse de l'ammoniac dans la chimie des engrais.

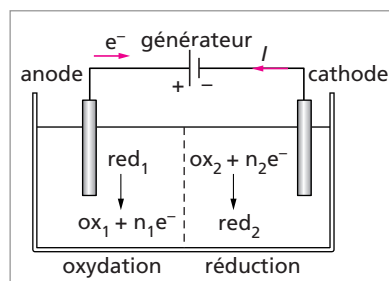
11 1. Que ce soit pour un électrolyseur ou pour un générateur électrochimique :

– la borne siège de la réaction d'oxydation est appelée anode ;

– la borne siège de la réaction de réduction est appelée cathode.

Par contre la polarité est inversée dans le cas de l'électrolyseur (récepteur) par rapport au générateur électrochimique. L'anode de l'électrolyseur est reliée à la borne + du générateur, et la cathode est reliée à la borne –.

Au cours d'une réaction d'oxydation, il y a perte d'électron(s) de la part de l'espèce oxydée. On en déduit le sens de circulation des électrons dans le circuit électrique, de l'anode vers la borne + du générateur, comme cela est représenté sur la figure ci-dessus.



L'anode de l'électrolyseur est reliée à la borne + du générateur et la cathode à la borne -.

2. Le transfert en solution des espèces électroactives vers l'électrode peut être assuré par trois modes :

- la migration d'espèces chargées sous l'effet d'un gradient de potentiel, le champ électrique entre les électrodes ;
- la diffusion d'espèces sous l'effet d'un gradient de concentration, la concentration à l'électrode étant différente de la concentration en solution à cause des réactions produites par l'électrolyse ;
- la convection qui regroupe le déplacement des espèces sous l'effet de l'agitation mécanique ou thermique de la solution.

3. On dépose du nickel sur la cathode en acier par réduction des ions nickel II contenus dans la solution. L'anode en nickel est le siège de l'oxydation de ce métal qui disparaît progressivement lors de l'électrolyse. On appelle ce type d'électrolyse, « une électrolyse à anode soluble » ou « sacrificielle ».

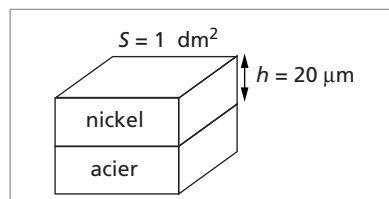
Réactions se produisant :



4. La quantité d'électricité mise en jeu est proportionnelle au nombre de mole d'électrons nécessaire au dépôt de nickel. D'après la réaction se produisant à la cathode : $n_e = 2 \times n_{\text{Ni}}$

La masse de nickel à déposer est :

$$m_{\text{Ni}} = V_{\text{Ni}} \times \rho_{\text{Ni}} = S \times h \times \rho_{\text{Ni}}.$$



Cela correspond à une quantité d'électricité :

$$Q = n_e \times F = 2 \times n_{\text{Ni}} \times F = 2 \times \frac{m_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}} \times F = \frac{2 \times S \times h \times \rho_{\text{Ni}} \times F}{M_{\text{Ni}}}$$

$$\text{A.N. } Q = \frac{2 \times 10^2 \times 20 \cdot 10^{-4} \times 8,9 \times (1,6 \cdot 10^{-19} \times 6,022 \cdot 10^{23})}{58,7} = 5\,843,5 \text{ C}$$

$$\text{soit une intensité de courant : } I = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{5843,5}{20 \times 60} = 4,87 \text{ A}$$

5. Réduction à la cathode des ions sodium : $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$

Oxydation à l'anode des ions chlorure : $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

6. La tension à appliquer pour que l'électrolyse se produise est donnée par la formule :

$$U = E_a - E_c + \eta + R \times I$$

$(E_a - E_c)$ correspond à la différence de potentiel thermodynamique entre les électrodes, calculables avec la loi de Nernst. η correspond à la surtension à appliquer à cause des phénomènes cinétiques. $R \times I$ correspond aux chutes ohmiques dues à l'installation.

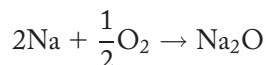
En supposant que la réaction se produise à 25 °C, dans les conditions standard, le terme thermodynamique est égal à :

$$E_a - E_c = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = 1,36 - (-2,71) = 4,07 \text{ V}$$

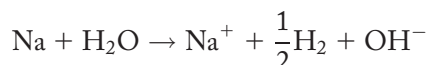
Si l'on néglige les chutes ohmiques et le terme cinétique, la tension minimale à appliquer est égale à la tension thermodynamique calculée :

$$U_{\text{minimale}} = 4,07 \text{ V}$$

7. Le sodium est un métal très réactif. Quand on le chauffe à l'air, il s'oxyde vivement selon la réaction :

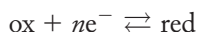


Il s'enflamme car sa température d'auto-inflammation à 115 °C a une valeur très basse. Si le sodium entre en contact avec l'eau, il se produit une réaction très exothermique avec dégagement de chaleur et production de dihydrogène gazeux selon :



Il faut donc conserver le sodium à l'abri de l'air dans du kérozène, et éviter tout contact avec l'eau qui pourrait entraîner un risque d'explosion.

8. Soit un couple oxydant/réducteur donné en équilibre :



Il se trouve à un potentiel, appelé potentiel d'équilibre thermodynamique E_{th} , que l'on peut calculer avec la loi de Nernst :

$$E_{\text{th}} = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{0,06}{n} \times \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

Si on impose au couple un potentiel E supérieur au potentiel E_{th} , se plaçant ainsi hors équilibre, le système évolue alors vers un nouvel état équilibre. Il y a oxydation du réducteur selon : $\text{red} \rightarrow \text{ox} + ne^-$.

Une telle approche ne tient compte que de considérations thermodynamiques ; dès que $E > E_{\text{th}}$, il doit y avoir oxydation. On observe très souvent que cette oxydation n'est effective que pour une valeur de potentiel bien supérieure au potentiel E_{th} . Il faut imposer un potentiel E tel que $E > E_{\text{th}} + \eta$ pour que la réaction d'oxydation se produise réellement avec une vitesse détectable. Ce surplus de potentiel η à appliquer est appelé la surtension. Elle est due aux phénomènes cinétiques de la réaction.

Dans le cas décrit, la surtension s'ajoute au potentiel E_{th} ; c'est la surtension anodique η_a , qui est positive.

Dans le cas de la réduction, la surtension alors cathodique se retranche au potentiel E_{th} ; elle est négative.

9. On étudie les phénomènes cinétiques des réactions d'oxydoréduction lors du tracé des courbes intensité-potentiel, ou densité de courant-potentiel ($j-E$). L'enregistrement du passage d'un courant à l'électrode correspond à l'oxydation ($j_{\text{ox}} > 0$) ou la réduction ($j_{\text{red}} < 0$) des espèces électroactives. Ce courant est lié à la vitesse des réactions se produisant.

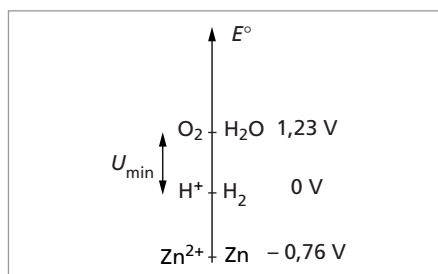
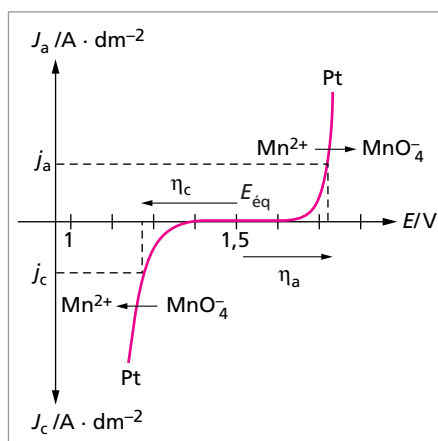
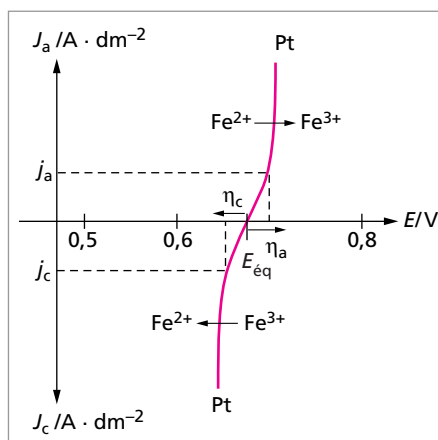
On a représenté sur la figure de l'énoncé les courbes $j = f(E)$ pour deux couples. On observe une grande différence d'allure entre ces deux courbes.

Pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, figure ci-contre, le potentiel d'équilibre E_{eq} est bien défini. À $j = 0 \text{ A/dm}^{-2}$, on lit $E_{\text{eq}} = 0,68 \text{ V}$.

Il suffit d'appliquer une faible surtension cathodique ou anodique pour observer le passage d'un courant non négligeable. Ce type de comportement est caractéristique d'un couple rapide. La courbe $j-E$ coupe l'axe des abscisses selon une tangente pentue.

Pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, figure ci-contre, le potentiel d'équilibre est beaucoup moins bien défini. La courbe $j-E$ possède une tangente horizontale pour $j = 0$. Il faut appliquer une surtension relativement importante, tant cathodique qu'anodique, pour observer le passage d'un courant détectable. Ce type de comportement est caractéristique d'un couple lent.

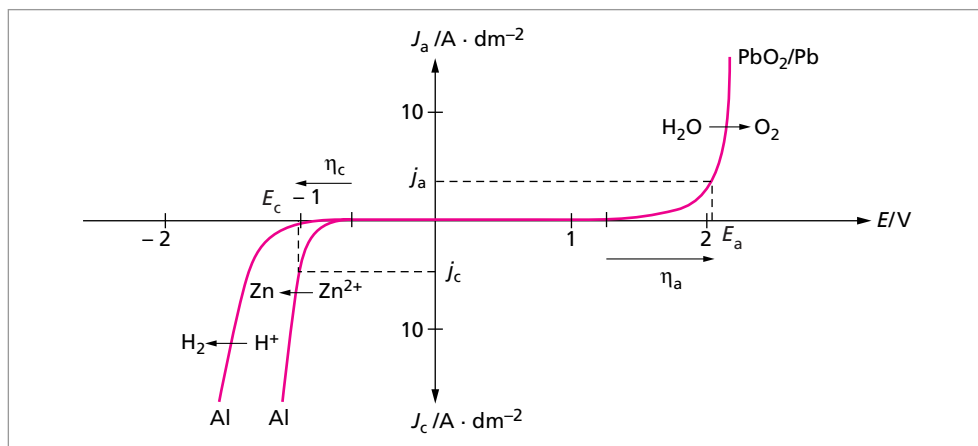
10. On place sur un axe de potentiels standard les différents couples rédox mis en jeu. Lors de l'électrolyse on devrait observer à l'anode l'oxydation de l'eau (couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) et à la cathode la réduction de l'eau (couple H^+/H_2), puisque cela demande une tension à appliquer de $1,23 \text{ V}$, si l'on ne tient compte que de considérations thermodynamiques.



11. Les phénomènes cinétiques représentés dans le tracé des courbes $j - E$, montrent une inversion des deux couples à la cathode. La surtension cathodique du couple H^+ / H_2 est très grande sur l'aluminium, si bien que l'on observe la réduction des ions Zn^{2+} avant celle de l'eau.

12. Si l'on applique une densité de courant $j = 4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, on lit sur la figure ci-dessous les valeurs de potentiels de l'anode E_a et de la cathode E_c lors de l'électrolyse :

$$E_a = 2,04 \text{ V} \quad \text{et} \quad E_c = -1,00 \text{ V}.$$



a. En supposant que les potentiels d'équilibre thermodynamique, E_{th} , sont assimilables aux potentiels standard des couples mis en jeu, O_2/H_2O à l'anode et Zn^{2+}/Zn à la cathode, (c'est une approximation car on ne connaît pas les activités des espèces) il vient :
surtension anodique $\eta_a = E_a - E_{th} = 2,04 - 1,23 = 0,81 \text{ V}$;
surtension cathodique $\eta_c = E_c - E_{th} = -1,00 - (-0,76) = -0,24 \text{ V}$.

b. La tension qu'il faut appliquer aux bornes de l'électrolyseur doit en plus tenir compte des chutes ohmiques dont la valeur est donnée par l'énoncé à 200 mV.

Au final :

$$U_{\text{électrolyse}} = E_a - E_c + R \times I = 2,04 - (-1,00) + 0,20 = 3,24 \text{ V}.$$

Équilibres de complexation

Les complexes ont déjà fait l'objet d'un chapitre dans la partie structure de la matière, où ont été exposés les aspects structuraux et énergétiques de leur constitution, comme la théorie du champ cristallin. Ce chapitre détaille la réactivité des complexes en solution aqueuse en évoquant les aspects énergétiques des équilibres mis en jeu. On étudiera les réactions de formation et de dissociation, les diagrammes de prédominance, l'influence du pH sur la stabilité des complexes, et pour finir l'utilisation des réactions de complexation dans le cadre de dosages.

1. Constitution d'un complexe.....	390
1.1. L'élément central	390
1.2. Les ligands	390
1.3. Indice de coordination	391
1.4. Formule chimique d'un complexe	391
1.5. Nom d'un complexe.....	391
2. Constante de formation. Les complexes en solution.....	392
2.1. Équilibre de complexation.....	392
2.2. Constante de formation globale	392
2.3. Constante de dissociation	392
2.4. Complexes successifs.....	392
3. Diagrammes de prédominance des complexes	393
3.1. Diagramme de prédominance à 10 %	394
3.2. Cas des complexes successifs	394
3.3. Cas particulier.....	394
4. Complexations compétitives	395
4.1. Compétition entre deux cations vis-à-vis d'un ligand	395
4.2. Compétition entre deux ligands	396
5. Influence du pH sur la stabilité des complexes.....	397
6. Dosages complexométriques	398
6.1. Détermination de la dureté d'une eau naturelle	398
6.2. Dosage des ions chlorure par la méthode de Charpentier-Volhard	400
6.3. Dosage spectrophotométrique du fer dans le vin	400

1. CONSTITUTION D'UN COMPLEXE

Définition : un complexe, ou coordonnée de coordination, est un édifice polyatomique dans lequel un atome ou ion central est lié (coordonné) à d'autres molécules neutres ou anions, appelés ligands ou coordinats.

L'existence du complexe correspond à la formation de *liaisons de coordination* entre le centre, accepteur, et les ligands, donneurs de doublets.

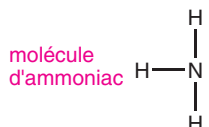
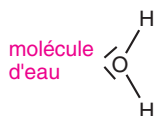
1.1. L'élément central

C'est en général un métal de transition, soit neutre, soit un cation. Il possède des lacunes électroniques dans une sous couche incomplète (par exemple une sous couche d). Il peut donc jouer le rôle d'accepteur de doublets électroniques.

1.2. Les ligands

Ce sont des molécules neutres ou des anions possédant au moins un doublet libre. Ce doublet peut être engagé dans une liaison de coordination (covalence dative) avec un accepteur.

Exemples : on peut citer les ligands suivants



Ligands mono et polydentates : les ligands qui n'engagent qu'un seul doublet dans une liaison de coordination avec un élément central sont appelés **monodentates**.

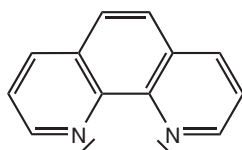
Exemples : ion chlorure, l'eau.

Il existe des ligands **ambidentates**, possédant plusieurs doublets libres et pouvant former une liaison de coordination avec l'un ou l'autre de ces doublets.

Exemple : ion thiocyanate SCN^- qui peut se lier par l'atome de soufre ou celui d'azote.

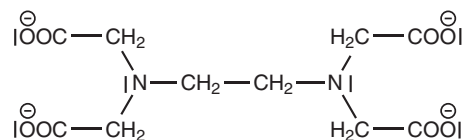
Certains ligands possèdent plusieurs doublets disponibles simultanément, ils sont qualifiés de **polydentates**.

L'éthylènediamine (1,2-diaminoéthane) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ par la présence de deux azotes a un caractère **bidentate**. L'orthophénatroline représenté ci-dessous est également un ligand bidentate :



La diéthylènetriamine $\text{H}_2\bar{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\bar{\text{N}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\bar{\text{N}}\text{H}_2$ est un ligand **tridentate**.

Il faut également citer une espèce très utilisée dans les dosages complexométriques, l'éthylène diamine tétraacétique (E.D.T.A.). Elle forme des complexes sous sa forme basique :



C'est un ligand **hexadentate** qui peut former jusqu'à six liaisons de coordination avec l'élément central.

Lorsque le ligand est lié par plusieurs doublets à l'élément central, on parle de complexe **chélate**, qui sont particulièrement stables.

1.3. Indice de coordination

Le nombre de liaisons simples formées par l'atome ou l'ion central avec les ligands est appelé indice de coordination. Si les ligands sont monodentates, l'indice de coordination est égal au nombre de ligands présents autour de l'atome ou l'ion central.

1.4. Formule chimique d'un complexe

La formule chimique d'un complexe s'écrit en respectant l'ordre suivant :

[atome central - ligand anioniques - ligands neutres] charge éventuelle

Exemples : $[\text{Cu}(\text{Cl})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$; $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

Remarque : dans les équilibres chimiques faisant intervenir les complexes et surtout dans les constantes d'équilibres via leur concentration, on notera la formule des complexes en omettant les crochets.

1.5. Nom d'un complexe

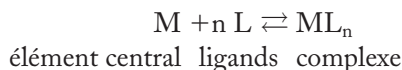
Les règles de nomenclature sont exposées dans le résumé sur la nomenclature en chimie inorganique. On rappelle juste sur trois exemples les règles à adopter, suivant que le complexe est neutre, cationique ou anionique :

- complexe neutre : trinitritotriammincobalt (III) soit $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$
 { préfixe multiplicatif-ligands } { élément central (n.o.) }
- complexe cationique : ion dichlorotétraaquachrome (III) soit $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$
 « ion » { préfixe multiplicatif-ligands } { élément central (n.o.) }
- complexe anionique : ion tétracyanonickelate (II) soit $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
 « ion » { préfixe multiplicatif-ligands } { élément central } "-ate" (n.o.)

2. CONSTANCE DE FORMATION. LES COMPLEXES EN SOLUTION

2.1. Équilibre de complexation

La formation d'un complexe peut être représentée par l'équilibre :



2.2. Constante de formation globale

À l'équilibre précédent est associée la constante de formation globale β_n d'expression :

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}] \times [\text{L}]^n}$$

La valeur de β_n renseigne sur la stabilité du complexe. Plus β_n est grande et plus le complexe est stable.

2.3. Constante de dissociation

C'est la constante associée à la réaction de dissociation du complexe en ces éléments constitutifs, soit la réaction inverse de la formation.

$$K_d = \frac{1}{\beta_n} = \frac{[\text{M}] \times [\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]}$$

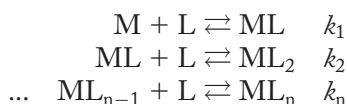
On définit :

$$\text{p}K_d = -\log K_d = \log \beta_n.$$

Le complexe est d'autant plus stable que la valeur de $\text{p}K_d$ est grande.

2.4. Complexes successifs

Très souvent, un élément central peut former plusieurs complexes avec un type de ligand. On ajoute les ligands un par un, et on obtient des complexes de plus en plus coordonnés :



À chaque équilibre correspond une constante k_i (constante pas à pas) :

$$k_i = \frac{[\text{ML}_i]}{[\text{ML}_{i-1}] \times [\text{L}]}$$

On peut établir les relations entre k_i et β_n :

$$\begin{aligned} \beta_n &= k_1 \times k_2 \times \dots \times k_n = \prod_{i=1}^n k_i & \beta_n &= \prod_{i=1}^n k_i \\ k_1 &= \beta_1 ; k_2 = \frac{\beta_2}{\beta_1} ; k_i = \frac{\beta_i}{\beta_{i-1}} & k_n &= \frac{\beta_n}{\beta_{n-1}} \end{aligned}$$

On utilisera les constantes de formation successives pour tracer les diagrammes de prédominance.

Remarque : dans les tables de données, sont répertoriées, pour une série de complexes, les valeurs de $\log \beta_1, \log \beta_2, \dots, \log \beta_n$, correspondant aux réactions de formation globale. On peut en déduire les valeurs des constantes de formation successives par le simple calcul :

$$\begin{aligned}\log k_1 &= \log \beta_1 \\ \log k_2 &= \log \frac{\beta_2}{\beta_1} = \log \beta_2 - \log \beta_1 \\ \dots \quad \log k_n &= \log \beta_n - \log \beta_{n-1}\end{aligned}$$

3. DIAGRAMMES DE PRÉDOMINANCE DES COMPLEXES

Soit un complexe ML, dont la réaction de dissociation s'écrit :



Si on écrit cette constante en utilisant les logarithmes :

$$-\log K_d = -\log \frac{[\text{M}] \times [\text{L}]}{[\text{ML}]} = -\log \frac{[\text{M}]}{[\text{ML}]} - \log [\text{L}] \quad \text{soit} \quad \text{pL} = \text{p}K_d + \log \frac{[\text{M}]}{[\text{ML}]}$$

On peut définir deux domaines :

- pour $\text{pL} > \text{p}K_d$: $[\text{M}] > [\text{ML}]$ et M prédomine ;
- pour $\text{pL} < \text{p}K_d$: $[\text{M}] < [\text{ML}]$ et ML prédomine.

On trace un diagramme de prédominance suivant un axe gradué en pL, c'est-à-dire suivant la concentration décroissante en ligand (échelle logarithmique) :

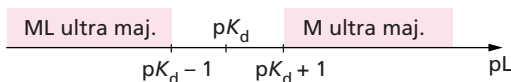


Remarque : on peut faire l'analogie avec les réactions acido-basiques, les diagrammes de prédominance en fonction du pH et les réactions de complexation.

Équilibre acido-basique	Équilibre de complexation
Couple donneur/accepteur de proton	Couple donneur/accepteur de ligand
$\text{pH} = \text{p}K_a + \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$	$\text{pL} = \text{p}K_d + \frac{[\text{M}]}{[\text{ML}]}$

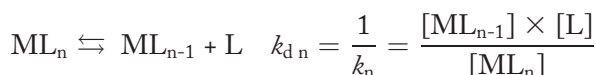
3.1. Diagramme de prédominance à 10 %

Dans ce type de diagramme, une espèce prédomine si sa concentration est 10 fois supérieure à celle d'autres espèces. Donc la limite dans le diagramme est de $pK_d - 1$ et $pK_d + 1$:



3.2. Cas des complexes successifs

On considère les équilibres de dissociation pas à pas :



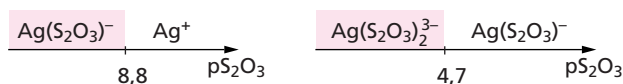
d'où $pL = pk_{dn} + \log \frac{[ML_{n-1}]}{[ML_n]}$

On prend un exemple avec les complexes de l'argent Ag^+ et les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$:

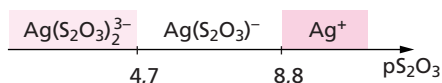
$$\log \beta_1 = 8,8 \quad \text{soit} \quad \log k_1 = pk_{d1} = 8,8$$

$$\log \beta_2 = 13,5 \quad \text{soit} \quad \log k_2 = \log \beta_2 - \log \beta_1 = \log pk_{d2} = 4,7$$

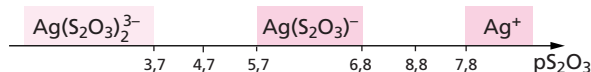
On obtient les deux diagrammes :



Au final, on regroupe les deux diagramme en un seul, et on fait apparaître les complexes successifs



ou encore :



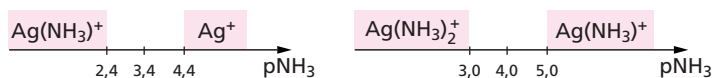
3.3. Cas particulier

Il est possible qu'un complexe, défini théoriquement, n'est pas de zone de prédominance sur le diagramme. Comme exemple, on peut considérer les complexes entre l'argent Ag^+ et l'ammoniac :

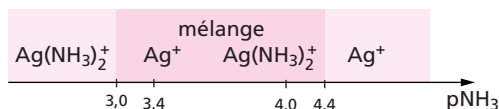
$$\log \beta_1 = 3,4 \quad \text{soit} \quad \log k_1 = pk_{d1} = 3,4$$

$$\log \beta_2 = 7,4 \quad \text{soit} \quad \log k_2 = \log \beta_2 - \log \beta_1 = pk_{d2} = 4,0$$

On trace les deux diagrammes :



La superposition des deux diagrammes donne :

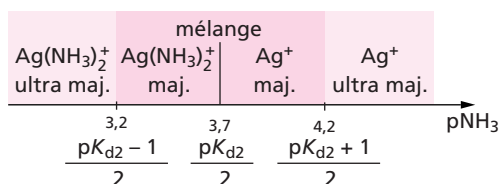


L'espèce $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ n'apparaît plus dans le diagramme final. On ne doit donc pas en tenir compte pour le tracer. Le seul équilibre qui intervient est :



$$K_{d2} = \frac{[\text{Ag}^+] \times [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

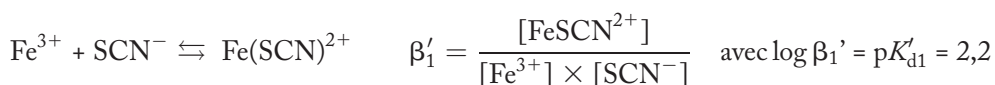
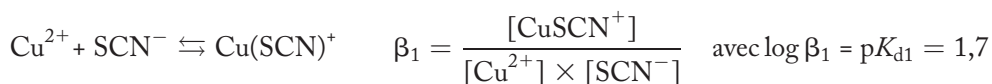
avec $\text{pNH}_3 = \frac{1}{2}\text{p}K_{d2} + \frac{1}{2} \left(\log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} \right)$ on en déduit le diagramme :



4. COMPLEXATIONS COMPÉTITIVES

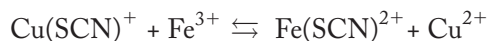
4.1. Compétition entre deux cations vis-à-vis d'un ligand

L'ajout d'un ligand donné à une solution contenant deux ions métalliques différents peut entraîner la formation théorique de deux complexes. Pour prédire lequel des deux se forme en premier, il faut comparer leur stabilité relative. Prenons l'exemple d'une solution contenant les ions fer III et cuivre II à laquelle on ajoute des ions thiocyanate. Il peut se former deux complexes selon les équilibres :



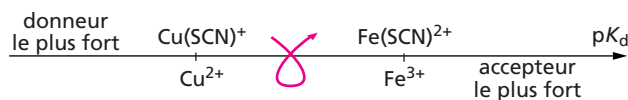
Le complexe le plus stable est celui ayant la constante de formation la plus grande, les deux présentant la même stœchiométrie bien sûr. C'est donc le complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.

Soi l'équilibre d'échange :



$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] \times [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{Cu}(\text{SCN})^+]} = \frac{\beta'_1}{\beta_1} = 10^{2,2-1,7} = 10^{0,5} > 1.$$

On vérifie bien que si $\text{p}K'_{d1} > \text{p}K_{d1}$ (ou encore $\beta'_1 > \beta_1$), c'est le complexe le plus stable qui se forme prioritairement ($K > 1$). En plaçant les complexes sur un axe selon les $\text{p}K_d$ croissants (ou $\log \beta$) :



On place ainsi le complexe le plus stable en haut à droite, ici $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. Par analogie avec les réactions acido-basiques, on parle de couples donneur/accepteur de ligands (ML/M)

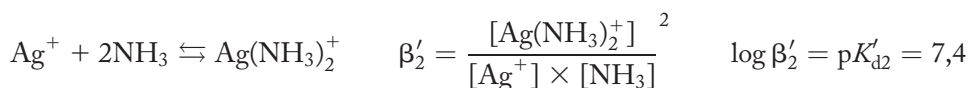
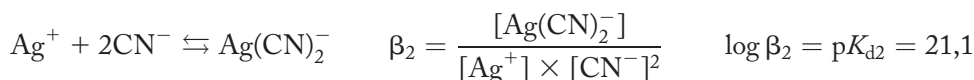


Un donneur (équivalent à un acide) est d'autant plus fort que son $\text{p}K_d$ (équivalent au $\text{p}K_a$) est faible.

Inversement, un $\text{p}K_d$ élevé correspond à un donneur faible, donc un complexe stable.

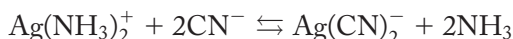
4.2. Compétition entre deux ligands

Il s'agit de la compétition entre deux ligands pour la formation d'un complexe avec un même cation. Prenons l'exemple :



– Si on met en présence les trois espèces Ag^+ , CN^- et NH_3 , il se forme préférentiellement le complexe le plus stable $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, puisque $\beta_2 > \beta'_2$.

– Si on ajoute des ions cyanure à une solution contenant le complexe diammineargent (I), il se produit la réaction :



avec pour constante

$$K = \frac{\beta_2}{\beta'_2} = 10^{(\text{p}K_{d2} - \text{p}K'_{d2})} = 10^{13,7} \gg 1.$$

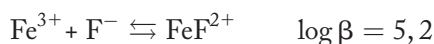
Il se forme bien au final le complexe le plus stable, l'ion dicyanoargentate (I).

Cette propriété est utilisée dans certains dosages complexométriques. Notamment les dosages de cations métalliques par l'E.D.T.A. Ces dosages sont réalisés en présence d'un indicateur coloré qui forme un complexe coloré avec le cation. Lorsque l'on ajoute l'E.D.T.A., il se forme préférentiellement un complexe chélate très stable avec destruction du complexe cation métal-indicateur. Lorsque tous les cations sont dosés, on retrouve l'indicateur « libre » avec une couleur différente permettant de repérer l'équivalence.

5. INFLUENCE DU pH SUR LA STABILITÉ DES COMPLEXES

Le pH a une influence sur la stabilité des complexes formés à partir d'espèces acido-basiques.

Le complexe ion fluorofer (III) contient un ligand basique.



L'ion fluorure est une base faible selon le couple HF/F^- ($\text{p}K_a = 3,2$). En milieu très acide, la concentration des ions fluorure diminue fortement, ceux-ci étant quantitativement transformés en HF, si bien que l'équilibre de complexation est déplacé dans le sens de la dissociation. Le complexe est moins stable en milieu très acide (prédominance de HF) qu'en milieu neutre ou basique.

On peut dire qu'un complexe avec un ligand basique sera d'autant plus stable que le pH sera élevé.

Pour réaliser l'étude quantitative de l'équilibre de formation du complexe, on écrit la réaction de formation en faisant intervenir les espèces prédominantes.

On distingue deux zones :

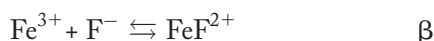
– pour $\text{pH} > 4,2$ ($\text{p}K_a + 1$) : $[\text{F}^-] \gg [\text{HF}]$.

– L'équilibre s'écrit bien $\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{FeF}^{2+}$ constante de formation $K = \beta = \frac{[\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{F}^-]}$

donc $\log K = \text{constante} : \log K = 5,2$

– pour $\text{pH} < 2,2$: $[\text{F}^-] \ll [\text{HF}]$

On doit combiner les deux équilibres



soit au final



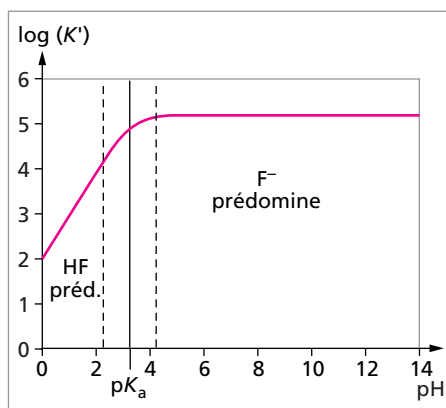
$$K = \frac{[\text{FeF}^{2+}] \times [\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{HF}]}$$

on définit la constante de formation apparente K' : $K' = \frac{K}{[H^+]} = \frac{[FeF^{2+}]}{[Fe^{3+}] \times [HF]}$, de valeur fixée à pH donné.

On a donc établi la relation $K' = \frac{K}{[H^+]}$, d'où

$$\log K' = 2,0 + \text{pH}$$

On a représenté sur le graphe ci-contre, l'évolution du logarithme décimal de la constante de formation (apparente ou non) en fonction du pH.



6. DOSAGES COMPLEXOMÉTRIQUES

Nous allons citer quelques exemples caractéristiques, représentatifs des dosages complexométriques.

6.1. Détermination de la dureté d'une eau naturelle

Les eaux naturelles peuvent contenir des gaz, comme le dioxygène et le dioxyde de carbone, des composés organiques et des sels minéraux, comme les anions hydrogénocarbonates, chlorures, sulfates et les cations calcium, magnésium, sodium...

Cette composition minérale de l'eau est directement responsable de sa qualité et de son utilisation.

On dit qu'une eau est « dure » si elle est trop riche en hydrogénocarbonate de calcium et magnésium.

Elle est responsable de dépôts de tartre dans les canalisations ; elle diminue l'efficacité des savons et détergents.

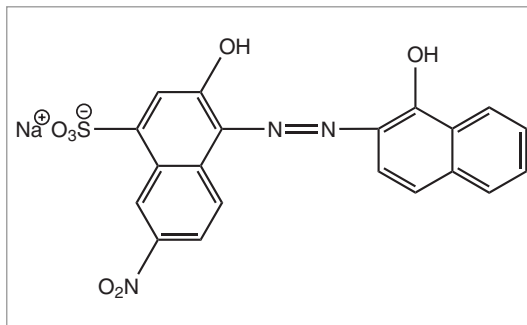
On définit la dureté D , ou degré hydrotimétrique d'une eau, par la relation :

$$D = 10^4 \times ([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}])$$

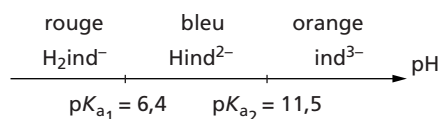
On utilise aussi le terme de titre hydrotimétrique TH.

La concentration en cations calcium et magnésium est déterminée lors d'un dosage complexométrique par l'E.D.T.A.

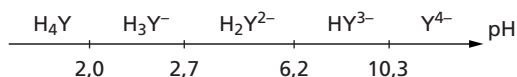
Ce dosage est réalisé en présence d'un indicateur coloré, le noir ériochrome T (NET), qui est le colorant diazoïque représenté ci-contre.



Le NET, que l'on peut noter $\text{Na}^+ \text{H}_2\text{Ind}^-$, possède des propriétés acido-basiques récapitulées dans le diagramme de prédominance ci-dessous, où est indiqué les couleurs des différentes formes.



L'E.D.T.A., l'éthylène diamine tétraacétique, est un complexant ayant également des propriétés acido-basiques, il est complexant sous sa forme la plus basique rappelée en début de cours. Si on note H_4Y la forme acide, les valeurs de $\text{p}K_a$ des quatre acidités sont respectivement : 2,0 ; 2,7 ; 6,2 et 10,3. On obtient le diagramme de prédominance suivant :

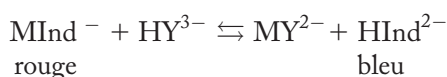


Le dosage est réalisé en milieu tamponné, à un pH autour de 10 environ (tampon ammoniacal par exemple), pour deux raisons :

- afin que la réaction de complexation par l'E.D.T.A. des cations soit quantitative, puisqu'elle dépend du pH ;
- parce que la couleur du NET dépend du pH.

À une solution contenant des cations Ca^{2+} et Mg^{2+} , tamponnée à $\text{pH} = 10$, on ajoute quelques gouttes de NET, il se forme un complexe rouge caractéristique avec les ions Mg^{2+} . On verse alors à la burette une solution titrante d'E.D.T.A. qui complexé les ions Ca^{2+} ($\text{p}K_d = 10,7$) puis les ions Mg^{2+} ($\text{p}K_d = 8,6$). Le complexe Mg^{2+} -E.D.T.A. incolore étant plus stable que le complexe Mg^{2+} -NET rouge, il se produit une réaction de compétition avec destruction progressive du complexe rouge.

La réaction de dosage peut être écrite à $\text{pH} = 10$ comme :



À l'équivalence, tous les ions Mg^{2+} sont complexés par l'E.D.T.A. et la solution est bleue, couleur imposé par le NET « libre ».

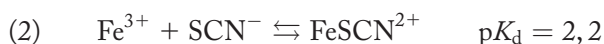
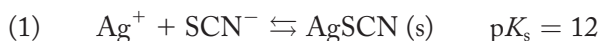
On détermine bien par cette méthode la somme des concentrations des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} .

Les eaux sont classées en fonction de leur dureté (TH) :

- TH de 0 à 6 = eau très douce
- TH de 6 à 15 = eau douce
- TH de 15 à 30 = eau moyennement dure
- TH > 30 = eau dure.

6.2. Dosage des ions chlorure par la méthode de Charpentier-Volhard

Ce dosage est fondé sur la compétition entre réactions de complexation et de précipitation. C'est une méthode de dosage en retour des ions chlorure. On précipite tous les ions chlorure à doser dans une prise d'essai par un excès connu d'ions argent. On dose cet excès d'ions argent par une solution de thiocyanate étalon en présence de quelques gouttes d'une solution contenant des ions fer (III). Les ions thiocyanate peuvent réagir avec les ions argent ou avec les ions fer (III) selon :



Il se forme préférentiellement le précipité blanc de AgSCN selon la réaction (1), comme le laisse présager les constantes des deux réactions.

Quand tous les ions argent ont précipité, les ions thiocyanate en excès réagissent avec les ions fer (III) et forment un complexe rouge caractéristique FeSCN^{2+} selon la réaction (2). L'apparition de la couleur rouge persistante permet de repérer la fin du dosage.

Connaissant la quantité initiale d'ions argent introduite et la quantité en excès, on peut en déduire la quantité ayant réagi avec les ions chlorure, et par suite la concentration en ions chlorure dans la prise d'essai.

6.3. Dosage spectrophotométrique du fer dans le vin

On retrouve le complexe rouge sang FeSCN^{2+} déjà décrit dans la méthode précédente. Le vin contient naturellement du fer sous la forme essentiellement d'ions Fe^{2+} qui s'oxydent lentement avec l'oxygène dissous en ions Fe^{3+} . Ce phénomène est responsable de la « casse ferrique », précipitation de phosphate de fer (III) FePO_4 , qui altère l'aspect et le goût du vin. Pour éviter l'apparition de cette casse ferrique, il faut doser la teneur en fer du vin et vérifier qu'elle est située en dessous d'une valeur limite.

Dans une prise d'essai, contenant du fer sous la forme Fe^{2+} et Fe^{3+} , on commence par oxyder totalement les ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} , par ajout d'eau oxygénée par exemple.

Lorsque tout le fer est oxydé en ions Fe^{3+} , on ajoute des ions thiocyanate SCN^- en excès pour former le complexe FeSCN^{2+} . On travaille en milieu acide pour éviter la précipitation d'hydroxyde de fer (III).

Ce complexe rouge sang possède un maximum d'absorption à la longueur d'onde $\lambda = 460 \text{ nm}$.

Le dosage spectrophotométrique repose sur la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \times \ell \times C_{\text{FeSCN}^{2+}}$$

A : absorbance de la solution

ε : coefficient d'extinction molaire caractéristique de l'espèce colorée étudiée à la longueur d'onde considérée

ℓ : épaisseur de solution traversée

On obtient une relation linéaire entre la concentration de la solution et l'absorbance mesurée. Il faut pour cela utiliser une lumière incidente monochromatique et que la concentration de l'espèce colorée ne soit pas trop grande.

On réalise au préalable une échelle de teinte, avec plusieurs solutions de concentrations connues pour lesquelles on mesure l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde de 460 nm. On trace la droite d'étalonnage $A = f(C_{\text{FeSCN}^{2+}})$. On mesure l'absorbance de l'échantillon étudié. On place cette valeur sur la droite d'étalonnage afin de déterminer la concentration en ion FeSCN^{2+} et par suite la teneur en fer du vin considéré.

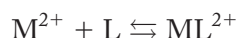
ÉNONCÉS

Exercice 1 Rôle de l'E.D.T.A. dans les nouvelles générations de lessive (d'après CAPES interne 1998)

Pour remplacer les polyphosphates, on utilise maintenant l'E.D.T.A. sous forme de son tétraanion que l'on notera Y^{4-} . L'E.D.T.A. complexe les ions métalliques présents.

On propose de comparer l'action du polyphosphate et de l'E.D.T.A. sur des cations métalliques.

Soit l'équilibre de formation du complexe ML^{2+} à partir d'un ion métallique M^{2+} et d'un ligand L, on définit K_f , constante de formation du complexe comme la constante de l'équilibre :



Données (valeurs à 298 K) :

$\log K_f$	$P_3O_{10}^{5-}$	E.D.T.A.
Ca^{2+}	6,9	10,7
Pb^{2+}	3,7	18,3

1. Écrire les réactions de formation des complexes entre l'ion calcium et l'E.D.T.A., entre l'ion calcium et le polyphosphate. Expliciter la constante de formation en fonction des concentrations des espèces en solution dans les deux cas.
2. Une eau dure contient $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions calcium. Quel pourcentage de calcium reste en solution en présence d'E.D.T.A. à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$?
3. Dans les mêmes conditions, quel pourcentage de calcium reste en solution en présence de polyphosphate à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$?
4. Comparer l'efficacité des deux ligands.
5. Les métaux lourds comme l'ion Pb^{2+} sont des polluants présents dans les eaux usées. Voyez-vous un inconvénient au remplacement des polyphosphates par l'E.D.T.A. ?

Exercice 2 Complexes du cuivre (d'après agrégation interne 1998)

1. Configurations électroniques
 - a. Donner la configuration électronique du cuivre attendue d'après la règle de Klechkowsky, que l'on énoncera.
 - b. En fait le cuivre a une configuration différente. Proposer une explication.
 - c. Donner les configurations électroniques de ses principaux ions.
 - d. Quelle coordinence usuelle rencontre-t-on dans les complexes du cuivre(II) ? Peut-on prévoir cette coordinence ?

2. On utilise une solution de liqueur de Fehling pour caractériser la fonction aldéhyde.
 - a. Que contient cette solution ?
 - b. Écrire l'équation-bilan de la réaction entre celle-ci et le propanal.
3. En présence d'ions cyanure, le sulfure de cuivre(II) passe en solution avec formation de soufre solide et du complexe $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$.
 - a. Quel est le nom de ce complexe ?
 - b. Écrire l'équation-bilan de la réaction.
 - c. Calculer sa constante d'équilibre.
 - d. À 10^{-2} mole de sulfure de cuivre(II) dans un litre d'eau on ajoute du cyanure de potassium. Quelle quantité de cyanure faut-il ajouter pour obtenir la dissolution totale du sulfure ?

Données : Potentiels standards d'oxydoréduction

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,34 \text{ V}; \quad E^0(\text{S}_{(s)}/\text{S}^{2-}) = -0,48 \text{ V}; \quad E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$$

Produit de solubilité : $K_s(\text{CuS}) = 10^{-35}$

Constante de formation de complexe : $\text{Cu}(\text{CN})_2^- : 10^{24,4}$

Numéro atomique Cu : 29

Exercice 3 Diagrammes de prédominance (d'après agrégation physique 1996)

En solution aqueuse, les ions cuivre (I) et cuivre (II) sont hydratés. Sauf indications contraires, nous les noterons, par commodité, Cu^+ et Cu^{2+} . En présence d'ammoniac, ils peuvent donner des complexes amminés notés respectivement, de façon simplifiée, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^+$ et $\text{Cu}(\text{NH}_3)_p^{2+}$.

L'ion cuivre (I) en solution (ion cuivreux)

1. Établir un diagramme de prédominance des complexes amminés du cuivre (I) en fonction de pNH_3 (ou $-\log[\text{NH}_3]$).
2. Aux concentrations usuelles d'ammoniac ($10^{-2} < [\text{NH}_3] < 1$) sous quelle forme se trouve le cuivre (I) ?
3. Donner un exemple en chimie organique d'une réaction de caractérisation de fonction faisant intervenir un complexe amminé du cuivre (I).

L'ion cuivre (II) en solution aqueuse (ion cuivrique)

4. On dissout 25 g de sulfate de cuivre cristallisé ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans 500 mL d'eau.
 - a. Calculer la concentration en ion cuivre (II) notée c° .
 - b. L'ion cuivre (II) en solution aqueuse est un ion complexe dont la formule est $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Elle est parfois notée $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ voire $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. Justifier ces notations en précisant la géométrie spatiale de l'ion.
 - c. L'ion complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ est un monoacide de $\text{p}K_a = 7,3$. Écrire l'équation de la réaction acido-basique de constante d'équilibre K_a .

d. Dans la suite, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ sera noté Cu^{2+} . Proposer une notation simplifiée de la base conjuguée de l'ion complexe.

e. Déterminer le pH de la solution obtenue sachant que la première acidité de H_2SO_4 est forte et que le $\text{p}K_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-})$ est de 1,8. Conclusion.

5. Établir un diagramme de prédominance des complexes amminés du cuivre (II) en fonction de pNH_3 .

6. Aux concentrations usuelles d'ammoniac, sous quelle forme se trouve le cuivre (II) ?

Données ($T = 298 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ bar}$)

Constantes de formations successives des complexes amminés : $\text{Cu (I)} : k_1 = 10^{6,1}$ et $k_2 = 10^{4,7}$; $\text{Cu (II)} : k'_1 = 10^{4,1} \quad k'_2 = 10^{3,5} \quad k'_3 = 10^{2,9} \quad k'_4 = 10^{2,2}$.

Masse molaires atomiques ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $\text{H} = 1,0$; $\text{O} = 16,0$; $\text{Cu} = 63,5$; $\text{S} = 32,1$

Exercice 4 Dosage de la dureté d'une eau (d'après CAPES 1981)

Les eaux naturelles contiennent des ions alcalino-terreux, principalement calcium et magnésium en proportions variables.

1. Pourquoi appelle-t-on dures les eaux contenant une quantité importante de ces ions ? Quelle méthode de dosage est alors applicable ?

2. Une méthode de dosage utilise l'E.D.T.A. (H_4Y) en présence d'un indicateur coloré en milieu tampon $\text{pH} = 10$.

a. Quelle est la formule de l'E.D.T.A. ? Sous quelle forme est-il complexant ?

Les ions calcium et magnésium ne donnent pas de complexe avec les ions acétate ou avec l'ammoniac. Expliquer pourquoi les complexes de ces deux ions avec l'E.D.T.A. sont stables. Justifier l'emploi du milieu tamponné $\text{pH} = 10$.

b. Dans le milieu de dosage, l'E.D.T.A. est ajouté sous forme de son sel disodique $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Écrire les réactions de complexation. Justifier sans calcul le fait que les réactions sont quasi totales.

c. L'indicateur coloré (noir d'ériochrome T) est bleu à $\text{pH} = 10$; il donne des complexes rouges avec le calcium et le magnésium, moins stables que les complexes CaY^{2-} et MgY^{2-} . En déduire le mode opératoire du dosage.

250 cm^3 d'une eau minérale sont dosés par l'E.D.T.A. à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le virage de l'indicateur est obtenu pour un volume $V = 16,00 \text{ cm}^3$ d'E.D.T.A.

Le degré hydrotimétrique d'une eau dure est égal à dix mille fois la molarité totale ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$). Le procédé utilisé ici dose indistinctement les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} .

Quel est le degré hydrométrique de l'eau minérale considérée ?

Données : constantes d'acidité de l'acide Éthylène Diamine Tétra Acétique (E.D.T.A.) : $(\text{H}_4\text{Y}/\text{H}_3\text{Y}^-) \text{p}K_1 = 2,0$; $(\text{H}_3\text{Y}^-/\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \text{p}K_2 = 2,7$; $(\text{H}_2\text{Y}^{2-}/\text{HY}^{3-}) \text{p}K_3 = 6,2$; $(\text{HY}^{3-}/\text{Y}^{4-}) \text{p}K_4 = 10,3$.

Constantes de stabilité des complexes :



Exercice 5 Méthode de Charpentier-Volhard (d'après agrégation physique 1995)

Le dosage des ions chlorure par la méthode de Charpentier-Volhard consiste en un titrage par le thiocyanate SCN^- après addition d'une quantité connue, en excès, d'ion argent, en présence de Fe^{3+} qui sert d'indicateur. La fin du titrage est indiquée par l'apparition de la coloration rouge due au complexe FeSCN^{2+} . On donne le produit de solubilité de AgCl , $K_{s1} = 10^{-9,7}$; celui de AgSCN , $K_{s2} = 10^{-12}$; la constante de formation, $K_F = 10^{3,1}$, du complexe FeSCN^{2+} .

1. À un volume V_{Cl} d'une solution de chlorure de concentration inconnue C_{Cl} , on ajoute un volume V_{Ag} d'une solution de concentration connue C_{Ag} de nitrate d'argent. Quelle relation doit-il exister entre ces grandeurs pour que l'argent soit « en excès » par rapport au chlorure ?

2. À l'aide d'une burette, on verse une solution de thiocyanate de potassium de concentration connue C_S . L'équivalence est obtenue pour un volume V_S . Quelle équation permet de déterminer C_{Cl} ?

3. L'œil est capable de voir la coloration rouge du complexe FeSCN^{2+} si sa concentration est supérieure à un seuil noté C_0 .

– En effectuant les bilans matière sur les ions Ag^+ , Cl^- et SCN^- , et à partir de l'équation de la question précédente, établir la relation qui relie les concentrations $[\text{Ag}^+]$, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{SCN}^-]$ et $[\text{FeSCN}^{2+}]$ à l'équivalence.

– En déduire l'équation (du second degré) qui donne la concentration $[\text{Ag}^+]$ à l'équivalence si l'apparition de la coloration rouge se produit exactement à l'équivalence.

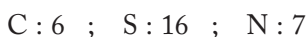
A.N. $C_0 = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer $[\text{SCN}^-]$ puis la concentration $[\text{Fe}^{3+}]$ à l'équivalence.

4. On donne les valeurs correspondant à un dosage particulier : $V_{\text{Cl}} = 20 \text{ cm}^3$; $V_{\text{Ag}} = 50 \text{ cm}^3$; $C_{\text{Ag}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $C_S = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_S = 11 \text{ cm}^3$. Calculer la concentration C_{Cl} .

5. Calculer le volume de solution ferrique de concentration $C_{\text{Fe}} = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ qu'il a fallu ajouter pour que l'erreur de titrage soit nulle. Aurait-on commis une erreur par excès ou par défaut sur C_{Cl} si l'on avait ajouté seulement quelques gouttes de solution ferrique ?

Exercice 6 À propos du complexe thiocyanatofer (III) (d'après agrégation physique 1998)

On donne les numéros atomiques des éléments :



1. L'ion thiocyanate, SCN^- , est un ligand ambidentate; expliquer la signification de « ligand ambidentate » et écrire les deux formules de Lewis les plus représentatives de l'ion thiocyanate.

2. On souhaite déterminer la constante K_d de dissociation du complexe FeSCN^{2+} par spectrophotométrie ; pour cela on prépare différentes solutions acides contenant des ions $\text{Fe}(\text{III})$, à la concentration initiale a , et des ions SCN^- à la concentration initiale b . On trace le spectre de l'une des solutions obtenues entre 400 et 700 nm ; on peut considérer que seul le complexe absorbe notablement dans ce domaine de longueur d'onde.
3. On constate un maximum d'absorption vers 460 nm ; quelle est la couleur de ce complexe ?
4. On travaille maintenant à 460 nm et on mesure l'absorbance, notée A , des différentes solutions pour lesquelles la valeur de b est la même : $b = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

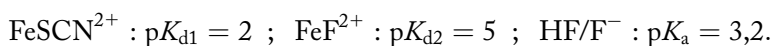
$100 \cdot a \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	1,25	1,00	0,75	0,50	0,375
A	0,880	0,822	0,730	0,606	0,511

La cellule employée a un trajet optique $\ell = 1 \text{ cm}$; on désigne par ε le coefficient d'extinction molaire du complexe à 460 nm. On constate par ailleurs que b est très petit devant a .

a. Établir la relation $\frac{b}{A} = \frac{K_d}{\varepsilon \times \ell \times a} + \frac{1}{\varepsilon \times \ell}$.

b. En déduire, par une méthode graphique ou numérique appropriée, la valeur de la constante K_d du complexe ainsi que la valeur de son coefficient d'extinction molaire à 460 nm.

On considère les constantes suivantes :



On fixe, un peu arbitrairement, que la couleur du complexe FeSCN^{2+} n'est perceptible que si sa concentration est supérieure ou égale à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; le monofluorofer (III) est incolore.

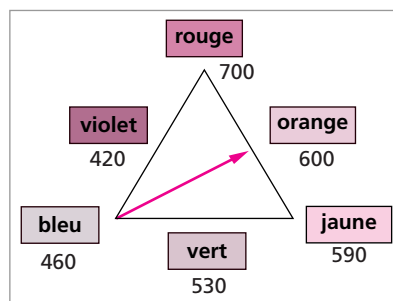
5. Une solution de volume 1 litre contient initialement $2 \cdot 10^{-3}$ mole d'ion Fe^{3+} , 10^{-2} mole d'ion SCN^- et $2 \cdot 10^{-2}$ mole d'ion F^- .

Déterminer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre. La solution est-elle colorée ? On pourra négliger les propriétés basiques des ions fluorure pour cette question.

6. On ajoute, sans variation de volume, une solution concentrée d'acide fort ; pour quelle valeur de pH la couleur du complexe FeSCN^{2+} réapparaît-elle ? Quelle quantité (en mole) de monoacide fort a-t-on alors ajoutée ?

Données

Le triangle ci-contre, indique la longueur d'onde approximative (en nm) associée à chaque couleur primaire. Une couleur et sa couleur complémentaire correspondent à un sommet et au milieu de l'arête opposée à ce sommet.

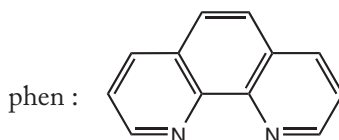


Exercice 7 Le fer dans le vin (d'après CAPES 996)

1.a. Sous quelles formes se trouvent les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en solution aqueuse à $\text{pH} = 0$? Quelles sont leurs couleurs caractéristiques ?

b. Calculer la valeur du pH d'une solution aqueuse de nitrate ferrique de concentration $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, en ne prenant pas en compte l'intervention des coefficients d'activité des ions ; conclure. Citer deux autres ions qui présentent le même type de propriétés en solution aqueuse.

2. L'ion ferreux donne en présence d'orthophénantroline (phen) un complexe rouge-orangé de formule Fe(phen)_3^{2+} :



a. Illustrer à l'aide de cet exemple la notion de complexe métallique et montrer que l'orthophénantroline est un ligand « bidentale ».

b. Préciser à l'aide d'un schéma, la géométrie de ce complexe.

3. L'ion ferrique donne également un complexe avec l'orthophénantroline, de même stœchiométrie et de même géométrie que celui de l'ion ferreux, de couleur bleue pâle. Expliquer pourquoi le complexe Fe(phen)_3^{3+} constitue un très bon indicateur d'oxydo-réduction. Illustrer la notion d'indicateur rédox en prenant comme exemple un dosage effectué dans le secondaire.

La formation du complexe stable Fe(phen)_3^{2+} est utilisée pour réaliser le dosage, par spectrophotométrie d'absorption, du fer contenu dans un vin blanc.

4.a. On mesure l'absorbance de la solution ; définir le terme « absorbance ».

b. L'étude est réalisée à une longueur d'onde $\lambda = 510 \text{ nm}$. Ce choix vous paraît-il judicieux ?

5. Le dosage nécessite la préparation de deux solutions S_1 et S_2 .

S_1 est obtenue en ajoutant à 10 mL de vin des volumes donnés :

- d'une solution A de chlorhydrate d'hydroxylamine en milieu acide chlorhydrique ;
- d'une solution hydroalcoolique B d'orthophénantroline ;
- d'une solution C d'acétate d'ammonium ;
- d'eau distillée.

La solution A sert essentiellement à réduire les ions Fe^{3+} , éventuellement présents, en ions Fe^{2+} .

S_2 est obtenue en remplaçant la solution B par un même volume d'eau distillée.

On mesure les absorbances à $\lambda = 510 \text{ nm}$ pour les deux solutions. On obtient :

Solution S_1 : $A_1 = 0,184$;

Solution S_2 : $A_2 = 0,052$.

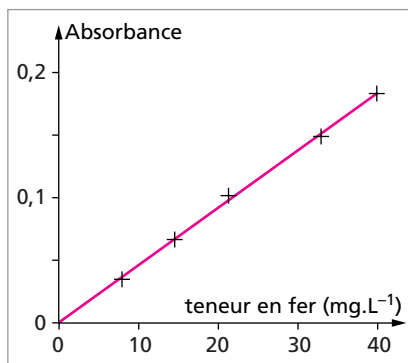
La figure ci-contre présente la courbe d'étalonnage établie d'après une gamme de solutions étalons préparées selon le même protocole, mais en remplaçant les 10 mL de vin par 10 mL de solutions de l'ion Fe^{2+} de concentrations connues.

a. Quelle loi vérifie-t-on d'après la courbe d'étalonnage ? Donner son expression et expliciter chaque terme.

b. Pourquoi faut-il mesurer aussi l'absorbance de la solution S_2 ?

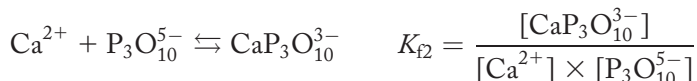
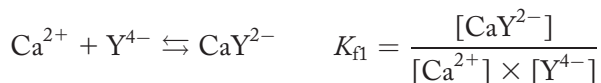
c. Dédurre de ces données la valeur de la concentration massique du fer dans le vin.

Données : $\text{p}K_a(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}) = 3,05$.



SOLUTIONS

1. Réactions de formation des complexes et constantes d'équilibre correspondantes :



2. Étude de la réaction de complexation des ions calcium par l'E.D.T.A. :

	$\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-}$		
concentrations initiales (mol.L ⁻¹)	4,0.10 ⁻³	0,01	—
concentrations à l'équilibre (mol.L ⁻¹)	ε	0,01 - 4.10 ⁻³	4,0.10 ⁻³

On considère que la réaction est quantitative ($K_{f1} = 10^{10,7}$) et que le réactif en défaut est consommé quantitativement. Il en reste ε mol.L⁻¹ que l'on calcule avec K_{f1} :

$$K_{f1} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{Y}^{4-}]} \quad 10^{10,7} = \frac{4,0.10^{-3}}{\varepsilon \times (0,01 - 4,0.10^{-3})} \quad \varepsilon = 1,3.10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

On vérifie bien que la réaction est quantitative. Le pourcentage de calcium restant en solution est égal à :

$$\frac{\varepsilon}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}}} = \frac{1,3.10^{-11}}{4,0.10^{-3}} = 3,3.10^{-9} \quad \text{soit} \quad 3,3.10^{-7} \%, \text{ une part infime.}$$

3. La même étude en substituant l'E.D.T.A. par du polyphosphate conduit à :

	$\text{Ca}^{2+} + \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} \rightleftharpoons \text{CaP}_3\text{O}_{10}^{3-}$		
concentrations initiales (mol.L ⁻¹)	4.10 ⁻³	0,01	—
concentrations à l'équilibre (mol.L ⁻¹)	ε'	6.10 ⁻³	4.10 ⁻³

On calcule ε' :

$$10^{6,9} = \frac{4,0.10^{-3}}{\varepsilon' \times (6,0.10^{-3})} \quad \varepsilon' = 8,4.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le pourcentage de calcium qui reste en solution est maintenant égal à :

$$\frac{\varepsilon'}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}}} = \frac{8,4.10^{-8}}{4,0.10^{-3}} = 2,1.10^{-5} \quad \text{soit} \quad 2,1.10^{-3} \%.$$

4. Le pourcentage de calcium non complexé est beaucoup plus faible, environ 10 000 fois, en présence d'E.D.T.A. qu'en présence de polyphosphate. L'E.D.T.A. est donc un complexant beaucoup plus efficace. Si on substitue les polyphosphates par l'E.D.T.A. dans la lessive, on pourra en introduire une quantité bien moindre.

5. Les polyphosphates forment des complexes moins stables avec le plomb qu'avec le calcium. Ce n'est pas le cas de l'E.D.T.A. qui forme des complexes extrêmement stables avec le plomb, d'après les valeurs de $\log K_f$ fournies par l'énoncé. Cette grande capacité à fixer les métaux lourds comme le plomb et par conséquent à les solubiliser dans l'eau est la principale raison de la limitation de l'usage de l'E.D.T.A. comme agent complexant dans les lessives.

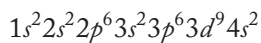
2 1.a. Lors de l'écriture de la configuration électronique, l'ordre de remplissage des orbitales atomiques se fait selon des énergies croissantes. Cet ordre peut être retrouvé grâce à la règle de Klechkowski :

- les orbitales caractérisées par les nombres quantiques n et ℓ sont remplies suivant la somme $(n + \ell)$ croissante ;
- quand la somme $(n + \ell)$ est la même pour deux orbitales, on remplit en premier celle dont le nombre quantique n est le plus faible.

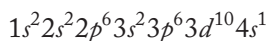
On obtient l'ordre de remplissage suivant :

$$\begin{array}{cccccccccc} \text{OA} & 1s & \rightarrow & 2s & \rightarrow & 2p & \rightarrow & 3s & \rightarrow & 3p & \rightarrow & 4s & \rightarrow & 3d & \rightarrow & 4p & \rightarrow & 5s & \dots \\ n + \ell & 1 & & 2 & & 3 & & 3 & & 4 & & 4 & & 5 & & 5 & & 5 & \end{array}$$

La configuration électronique du cuivre, $Z = 29$, attendue en suivant la règle de Klechkowski doit être :



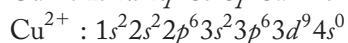
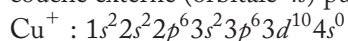
b. En réalité, la configuration du cuivre est :



Cette exception à la règle de remplissage vient de la stabilité énergétique que procure

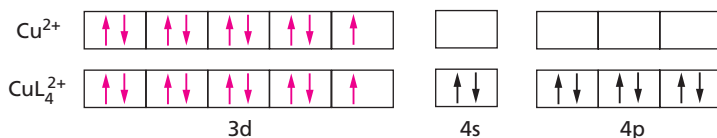
- le remplissage complète d'une orbitale, ici la $3d$
- et le demi-remplissage d'une orbitale, ici la $4s$

c. Lors de l'ionisation d'un atome de cuivre, on commence par arracher l'électron sur sa couche externe (orbitale $4s$) puis sur la sous-couche $3d$.



d. L'élément central d'un complexe se coordonne avec un certain nombre de ligands de façon à obtenir la structure électronique du gaz rare qui le suit. On peut ainsi, d'après

cette règle de Sigdwick, prévoir la coordinence du complexe. Pour l'ion cuivre (II) on a représenté sur la figure suivante les cases quantiques de ses dernières couches :



Pour se rapprocher de la structure du gaz rare qui le suit, le krypton, il doit accepter des doublets dans ses orbitales 4s et 4p, soient au total 4 doublets (en couleur sur la figure). On prévoit donc une coordinence 4 pour les complexes du cuivre(II).

2.a. La liqueur de Fehling est préparée en mélangeant une solution de sulfate de cuivre(II), solution A, avec une solution de tartrate double de potassium et de sodium, $\text{NaOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOK}$, solution B.

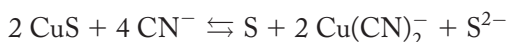
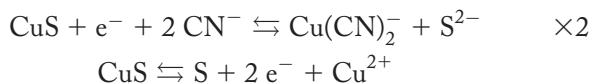
Le mélange constitué contient le complexe formé entre les ions cuivre(II) et les ions tartrate, notée T^{2-} , qui sont des ligands bidentates. Le complexe bleu foncé ainsi formé, d'après la coordinence 4 prévue, a pour formule $[\text{CuT}_2]^{2-}$.

b. La liqueur de Fehling met en évidence le caractère réducteur des aldéhydes. Le complexe de cuivre(II) est réduit en oxyde de cuivre(I) Cu_2O , rouge brique, et l'aldéhyde est oxydé en ion carboxylate selon l'équation-bilan :

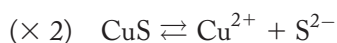
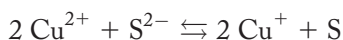
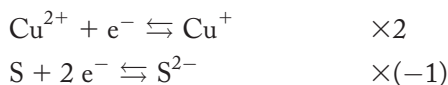


3.a. Le complexe $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ se nomme : ion dicyanocuprate (I)

b. Il y a oxydation des ions sulfure en soufre solide et réduction du cuivre(II) en cuivre(I) dans le complexe :



c. Cette réaction est la combinaison des réactions suivantes :



$$K = 10^{\frac{2 \times (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 - E_{\text{S}/\text{S}^{2-}}^0)}{0,06}}$$

$$= 10^{\frac{2 \times (0,16 - (-0,48))}{0,06}} = 10^{21,3}$$

$$K_S = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}] = 10^{-35}$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Cu}^+] \times [\text{CN}^-]^2} = 10^{24,4}$$

Donc la constante K_1 est la combinaison :

$$K_1 = K \times K_s^2 \times \beta_2^2 = 10^{21,3} \times (10^{-35})^2 \times (10^{24,4})^2 = 10^{0,13} = 1,36$$

d. Étude de l'équilibre :

	$2 \text{ CuS} + 4 \text{ CN}^- \rightleftharpoons \text{S} + 2 \text{ Cu(CN)}_2^- + \text{S}^{2-}$				
concentrations initiales (mol.L ⁻¹)	10^{-2}	x	—	—	—
concentrations à l'équilibre (mol.L ⁻¹)	—	$x - 2.10^{-2}$	$0,5.10^{-2}$	10^{-2}	$0,5.10^{-2}$

Puisqu'il y a dissolution totale du sulfure de cuivre(II), l'avancement est égal à $0,5.10^{-2}$ mol pour 1 litre.

En utilisant K_1 :

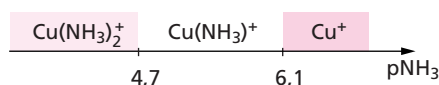
$$K_1 = \frac{[\text{Cu(CN)}_2^-]^2 \times [\text{S}^{2-}]}{[\text{CN}^-]^4} \quad 1,36 = \frac{(10^{-2})^2 \times (0,5.10^{-2})}{(x - 2.10^{-2})^4}$$

$$x = 4,46.10^{-2} \text{ mol de CN}^- \text{ pour 1 litre de solution.}$$

3 1. Diagramme de prédominance des complexes amminés du cuivre(I) :

$$\log k_1 = 6,1 \quad \text{et} \quad \log k_2 = 4,7$$

comme $\log k_2 < \log k_1$, les deux complexes existent sur le diagramme de prédominance :



2. Dans les conditions usuelles d'ammoniac : $10^{-2} < [\text{NH}_3] < 1$ c'est-à-dire $2 > p\text{NH}_3 > 0$, on se situe d'après le diagramme précédent dans la zone de prédominance du complexe diamminecuivre(I) $\text{Cu(NH}_3)_2^+$.

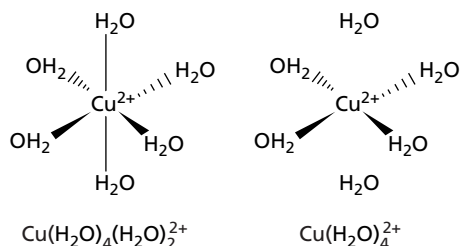
3. Le test de caractérisation des alcynes vrais peut se faire avec le réactif de Tollens, de l'argent ammoniacal $\text{Ag(NH}_3)_2^+$, mais aussi avec le complexe $\text{Cu(NH}_3)_2^+$, on obtient alors un précipité jaune de $\text{R-C}\equiv\text{C-Cu}$.

4.a. D'après la stœchiométrie du sulfate de cuivre à 5 molécules d'eau, il se forme autant de moles d'ions cuivre(II) que de moles de sulfate introduites. Soit :

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{m_{\text{CuSO}_4,5\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CuSO}_4,5\text{H}_2\text{O}}} = \frac{25}{63,5 + 32,1 + 4 \times 16 + 5 \times (2 + 16)} = 0,10 \text{ mol}$$

$$c^\circ = [\text{Cu}^{2+}] = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{v_{\text{eau}}} = \frac{0,10}{0,500} = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$$

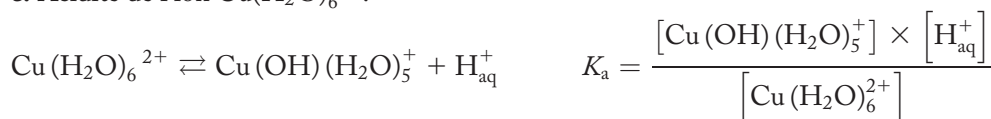
b. Les notations $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ voire $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ pour les complexes du cuivre(II) dans l'eau sont justifiées par la géométrie spatiale de ce complexe. C'est en effet un octaèdre très étiré avec 4 ligands H_2O à courtes distances dans un même plan et deux ligands plus éloignés en trans :



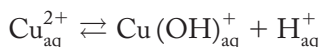
Ce phénomène est appelé effet Jahn-Teller. Dans un champ octaédrique, lorsque les orbitales atomiques sont inégalement occupées, l'octaèdre se déforme entraînant ainsi une stabilisation énergétique de l'édifice.

Dans la notation $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ on ne tient compte que des 4 ligands proches du cation, et la forme du complexe est un carré-plan.

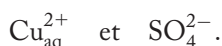
c. Acidité de l'ion $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$:



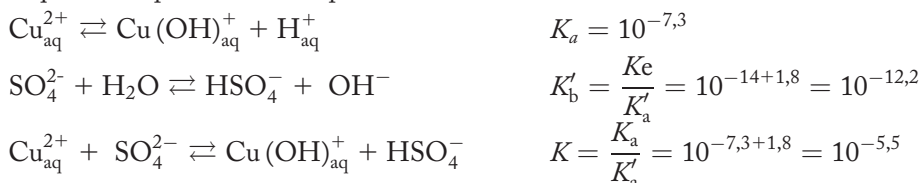
d. On simplifie l'équilibre précédent :



e. La solution de sulfate de cuivre (II) contient deux espèces ayant des propriétés acido-basiques :



Les équilibres à prendre en compte sont :



On considère ce troisième équilibre comme prépondérant car il possède la constante la plus grande.

	$\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_{\text{aq}}^+ + \text{HSO}_4^-$			
concentrations initiales (mol.L^{-1})	0,20	0,20	—	—
concentrations à l'équilibre (mol.L^{-1})	0,20- ε	0,20- ε	ε	ε

En combinant les relations de Henderson :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_{\text{aq}}^+]}{[\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}]} \quad \text{pH} = \text{p}K'_a + \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_a + \text{p}K'_a) = 4,55$$

On vérifie que l'équilibre choisi est bien prépondérant :

$$\varepsilon \approx \sqrt{K} \times (0,20) = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}, \quad [\text{H}_{\text{aq}}^+] = 10^{-\text{pH}} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

et $[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$

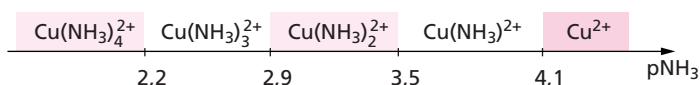
donc $\varepsilon \gg \text{H}_{\text{aq}}^+ \gg \text{OH}^-$ et les produits des 2 premiers équilibres sont négligeables par rapport à ceux du troisième.

On obtient un $\text{pH} = 4,55$. La solution de sulfate de cuivre est légèrement acide.

5. Diagramme de prédominance des complexes amminés du cuivre(II) :

$$\log k'_1 = 4,1 ; \quad \log k'_2 = 3,55 ; \quad \log k'_3 = 2,9 ; \quad \log k'_4 = 2,2$$

Tous les complexes vont avoir un domaine d'existence sur le diagramme de prédominance :



6. Aux concentrations usuelles d'ammoniac, $\text{pNH}_3 < 2$, la forme prédominante est le complexe ion tétraamminecuivre (II).

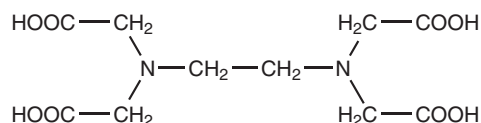
4 1. Les qualificatifs de « dure » ou « douce » donnés à une eau font référence à son comportement vis-à-vis des savons et des détergents. Le savon est constitué de sels sodiques et potassiques d'acides gras qui sont solubles dans l'eau, sauf quand celle-ci est trop riche en ions alcalino-terreux Ca^{2+} et Mg^{2+} . Les acides gras forment avec les ions calcium et magnésium des composés insolubles.

Lorsque l'eau utilisée est dure, les acides gras réagissent avec le calcium et le magnésium de l'eau avant de pouvoir agir en tant qu'agents détergents. On dit qu'une eau dure empêche les savons de mousser.

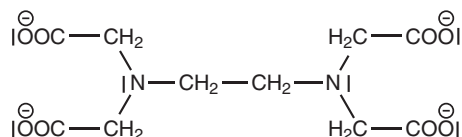
Une eau dure nécessite pour le même pouvoir détergent une quantité plus élevée de savon qu'une eau douce.

On utilise cette propriété à précipiter les savons dans une méthode de dosage de la dureté, moyennement précise, la "méthode au savon". On verse dans une prise d'essai une solution alcoolique de savon. On repère l'équivalence à l'apparition de mousse persistante dans le bécher. On en déduit ainsi la valeur de la dureté de l'eau étudiée.

2.a. Formule de l'E.D.T.A., acide éthylène diammine tétraacétique :



C'est un tétraacide, noté H_4Y . Il est complexant sous sa forme la plus basique Y^{4-} :

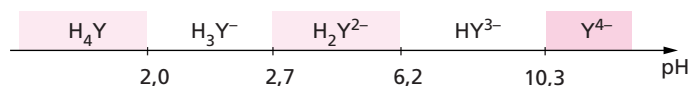


Les ions calcium et magnésium ne sont pas réactifs vis-à-vis des ligands monodentates comme l'ammoniac ou l'ion acétate. L'E.D.T.A. sous sa forme Y^{4-} est un ligand hexadentate qui donne avec les cations métalliques des complexes chélates extrêmement stables. C'est le cas avec les cations calcium et magnésium.

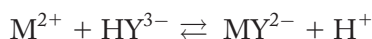
Les valeurs des constantes de dissociation des complexes CaY^{2-} , $pK_d = 10,7$, et MgY^{2-} , $pK_d = 8,6$, montrent que ceux-ci sont stables. Cependant les propriétés acido-basiques de l'E.D.T.A. rendent cette stabilité des complexes très dépendante du pH. L'espèce Y^{4-} prédomine pour des valeurs de pH supérieures à 10,3 ; c'est-à-dire dans un milieu basique. À pH plus acide, les réactions de formations ne sont plus assez quantitatives pour permettre le dosage des cations.

On réalise usuellement le dosage en milieu tamponné à $\text{pH} = 10$, pour des raisons de stabilité des complexes formés mais aussi à cause des couleurs de l'indicateur coloré.

b. Diagramme de prédominance des différentes espèces de l'E.D.T.A. :



Dans le milieu réactionnel, le sel disodique $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ est transformé en HY^{3-} , espèce prédominante, et la réaction de complexation s'écrit :



avec $\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$ ou Mg^{2+} .

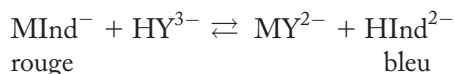
On se situe dans une zone de pH proche du domaine de prédominance de la forme Y^{4-} ; on peut considérer que la réaction est encore quantitative entre les cations et le complexant.

c. La méthode de dosage joue sur la compétition entre les réactions de formation des deux complexes MgY^{2-} et MgInd^- .

On ajoute dans la solution quelques gouttes d'indicateur coloré, le NET bleu en solution aqueuse ; il se forme un complexe entre celui-ci et les ions Mg^{2+} , MgInd^- de couleur rouge. L'ajout d'E.D.T.A. entraîne la formation d'un complexe plus stable MgY^{2-} , jusqu'à

la disparition totale du complexe MgInd^- . On retrouve ainsi à l'équivalence la couleur bleue de l'indicateur coloré libre.

La réaction de dosage est donc la réaction de compétition entre les deux complexes :



On dose les ions calcium, puis les ions magnésium d'après les valeurs des pK_d , car CaY^{2-} est plus stable. Le passage de la solution à la couleur bleue correspond à la fin du dosage des ions magnésium Mg^{2+} . Par cette méthode, on détermine la somme des deux concentrations $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$.

Détermination du degré hydrotimétrique de l'eau minérale étudiée :
à l'équivalence

$$n_{\text{E.D.T.A.}}^{\text{ajouté}} = n_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{initial}} + n_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{initial}}$$

on en déduit

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = \frac{C_{\text{E.D.T.A.}} \times V_{\text{éq}}}{V_{\text{eau minérale}}} = \frac{0,0500 \times 16,00}{250} = 3,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

soit un degré hydrotimétrique $\text{TH} = 10\,000 \times ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]) = 32$

L'eau étudiée est une eau dure car $\text{TH} > 30$.

5 1. Il se produit une réaction de précipitation entre les ions Cl^- et les ions Ag^+ :

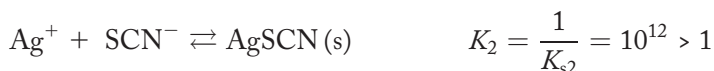


Les deux espèces réagissant mole à mole, il suffit que la quantité d'ions Ag^+ introduite soit supérieure à celle d'ions Cl^- présent initialement :

$$n_{\text{Ag}^+}^{\text{ajouté}} > n_{\text{Cl}^-}^{\text{initial}} \quad \text{soit} \quad C_{\text{Ag}} \times V_{\text{Ag}} > C_{\text{Cl}} \times V_{\text{Cl}}$$

2. On réalise un dosage en retour des ions chlorure. On a introduit un **excès connu** d'ions argent. On dose cet excès par des ions thyocyanate, et par différence on en déduit la quantité initiale d'ions chlorure.

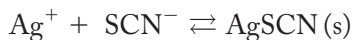
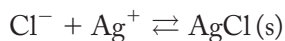
Réaction de dosage de l'excès d'ions argent :



$$n_{\text{Ag}^+}^{\text{total}} = n_{\text{Ag}^+}^{\text{réagissant avec Cl}^-} + n_{\text{Ag}^+}^{\text{excès}} \Rightarrow C_{\text{Ag}} \times V_{\text{Ag}} = C_{\text{Cl}} \times V_{\text{Cl}} + C_s \times V_s \quad (\text{relation 1})$$

$$C_{\text{Cl}} = \frac{C_{\text{Ag}} \times V_{\text{Ag}} - C_s \times V_s}{V_{\text{Cl}}} \quad (\text{relation 2})$$

3. Bilan de matière, en tenant compte des trois équilibres :



Écriture des relations de conservation de la matière :

$$\begin{cases} n_{\text{Ag}}^{\text{total}} = C_{\text{Ag}} \times V_{\text{Ag}} = n_{\text{AgCl}} + n_{\text{AgSCN}} + n_{\text{Ag}^+} \\ n_{\text{Cl}}^{\text{total}} = C_{\text{Cl}} \times V_{\text{Cl}} = n_{\text{AgCl}} + n_{\text{Cl}^-} \\ n_{\text{SCN}}^{\text{total}} = C_{\text{s}} \times V_{\text{s}} = n_{\text{AgSCN}} + n_{\text{FeSCN}^{2+}} + n_{\text{SCN}^-} \end{cases}$$

d'après la relation 1 établie à la question précédente :

$$n_{\text{AgCl}} + n_{\text{AgSCN}} + n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{AgCl}} + n_{\text{Cl}^-} + n_{\text{AgSCN}} + n_{\text{FeSCN}^{2+}} + n_{\text{SCN}^-}$$

$$n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{Cl}^-} + n_{\text{FeSCN}^{2+}} + n_{\text{SCN}^-}$$

soit l'égalité entre les concentrations :

$$[\text{Ag}^+] - [\text{Cl}^-] - [\text{FeSCN}^{2+}] - [\text{SCN}^-] = 0$$

En utilisant les constantes K_{s1} et K_{s2} :

$$[\text{Ag}^+] - \frac{K_{s1}}{[\text{Ag}^+]} - [\text{FeSCN}^{2+}] - \frac{K_{s2}}{[\text{Ag}^+]} = 0$$

La coloration apparaît si $[\text{FeSCN}^{2+}] = C_0$. On obtient l'équation du second degré en $[\text{Ag}^+]$:

$$[\text{Ag}^+]^2 - C_0 \times [\text{Ag}^+] - (K_{s1} + K_{s2}) = 0$$

A.N. $C_0 = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

La résolution de l'équation du second degré donne : $[\text{Ag}^+] = 1,77 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{avec } K_{s2} : [\text{SCN}^-] = \frac{K_{s2}}{[\text{Ag}^+]} = 5,64 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{avec } K_F : [\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{K_F \times [\text{SCN}^-]} = \frac{6,4 \cdot 10^{-6}}{10^{3,1} \times 5,64 \cdot 10^{-8}} = 9,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

4. Calcul de la concentration de la solution de chlorure en utilisant la relation 2 :

$$C_{\text{Cl}} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 50 - 0,1 \times 11}{20} = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

5. La concentration en ions Fe^{3+} pour repérer l'équivalence a été calculée à la question 3. Cette concentration est obtenue par ajout d'un volume V_{Fe} d'une solution ferrique de

concentration C_{Fe} :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{C_{\text{Fe}} \times V_{\text{Fe}}}{V_{\text{Cl}} + V_{\text{Ag}} + V_{\text{s}} + V_{\text{Fe}}} = \frac{2 \times V_{\text{Fe}}}{20 + 50 + 11 + V_{\text{Fe}}} = 9,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$V_{\text{Fe}} = 3,8 \text{ mL.}$$

Si l'on avait introduit une quantité un peu plus importante d'ions Fe^{3+} , la couleur apparaîtrait pour une concentration un peu plus importante en ions thiocyanate. Ce léger excès de thiocyanate, entraîne une erreur sur la concentration calculée en ions chlorure. Elle sera un peu plus faible que sa valeur réelle.

6 1. L'ion thiocyanate SCN^- possède des doublets libres sur l'atome de soufre et sur l'atome d'azote. Il peut donc engager une liaison de covalence dative soit avec un doublet du soufre, soit avec un doublet de l'azote. On dit qu'il est « ambidentate » il peut se lier par l'un ou (exclusif) l'autre de deux atomes. À ne pas confondre avec un ligand bidentate qui formera simultanément deux liaisons de covalence dative en utilisant deux doublets sur deux atomes différents.

Formules de Lewis de l'ion thiocyanate :



2. Le complexe absorbe la couleur complémentaire de sa propre couleur. Cette couleur complémentaire, de longueur d'onde $\lambda = 460 \text{ nm}$, est le bleu. Le complexe est de couleur orange, sur l'arête opposée du triangle (figure de l'énoncé). Usuellement, on dit que ce complexe thiocyanatofer (III) est « rouge-sang ».

3.a. La réaction de formation du complexe s'écrit :



On a alors :

	$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$		
concentrations initiales (mol.L ⁻¹)	a	b	—
concentrations à l'équilibre (mol.L ⁻¹)	$a - x$	$b - x$	x

Remarque : les valeur de a , la concentration en ions Fe^{3+} initiale, sont comprises entre $1,25 \cdot 10^{-2}$ et $3,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Or la concentration initiale en ions SCN^- est $b = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, soit plus de 10 fois plus faible que a . On considèrera que les ions Fe^{3+} sont en large excès, et que leur concentration est quasiment inchangée par l'avancement de la réaction de complexation.

L'absorbance mesurée fournit la concentration en ion complexe. D'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \times \ell \times x$$

A l'absorbance ; ε le coefficient d'extinction molaire ; ℓ l'épaisseur de solution traversée et x la concentration en ion complexe.

En utilisant la constante K_d :

$$K_d = \frac{(a-x) \times (b-x)}{x} \approx \frac{a \times (b-x)}{x}$$

$$K_d = \frac{a \times \left(b - \frac{A}{\varepsilon \times \ell}\right)}{\frac{A}{\varepsilon \times \ell}} \Rightarrow \frac{K_d}{a} = \frac{b \times \varepsilon \times \ell}{A} - 1 \Rightarrow \boxed{\frac{b}{A} = \frac{K_d}{a \times \varepsilon \times \ell} + \frac{1}{\varepsilon \times \ell}}$$

b. D'après la relation établie à la question précédente, il suffit de tracer la fonction $\frac{b}{A} = f\left(\frac{1}{a}\right)$. On obtient une droite de pente $\frac{K_d}{\varepsilon \times \ell}$. La détermination de la pente à l'aide d'une régression linéaire, ε et ℓ étant connus, fournit la valeur de K_d .

Tableau de valeurs :

$100.a \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	1,25	1,00	0,75	0,50	0,375
A	0,880	0,822	0,730	0,606	0,511
$1/a$	80	100	133	200	267
b/A	$2,84.10^{-4}$	$3,04.10^{-4}$	$3,42.10^{-4}$	$4,13.10^{-4}$	$4,89.10^{-4}$

On trace la droite de la fonction $\frac{b}{A} = f\left(\frac{1}{a}\right)$ sur le graphe ci-contre.

La régression linéaire, droite en couleur sur la figure, donne les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine :

$$\text{pente} = 1,070.10^{-6} = \frac{K_d}{\varepsilon \times \ell}$$

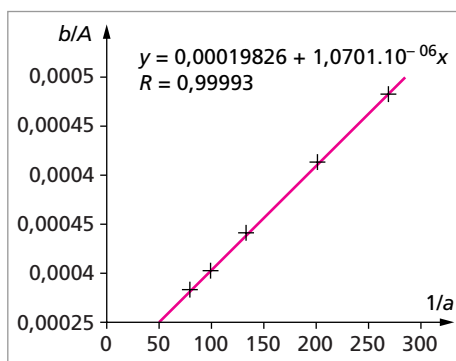
$$\text{ordonnée à l'origine} = 1,98.10^{-4} = \frac{1}{\varepsilon \times \ell}$$

le rapport pente/ordonnée à l'origine fournit la valeur expérimentale de K_d :

$$K_d = \frac{1,070.10^{-6}}{1,98.10^{-4}} = 5,40.10^{-3} \quad \text{p}K_d = 2,27$$

le coefficient d'extinction molaire :

$$\varepsilon = \frac{1}{1,98.10^{-4} \times \ell} = \frac{1}{1,98.10^{-4} \times 1} = 5051 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$



4. D'après les données de l'énoncé, il y a compétition entre les réactions de formation des deux complexes :



La deuxième réaction est prépondérante, et comme les ions Fe^{3+} sont introduits en défaut par rapport aux ligands F^- et SCN^- , il se forme essentiellement le complexe FeF^{2+} selon :

	$\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{FeF}^{2+}$		
concentrations initiales (mol.L ⁻¹)	2.10^{-3}	2.10^{-2}	—
concentrations à l'équilibre (mol.L ⁻¹)	ε	$1,8.10^{-2}$	$\approx 2.10^{-3}$

On calcule ε avec K_{f2} :

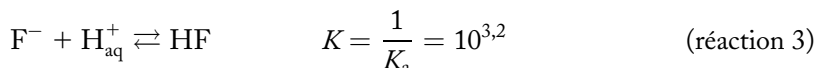
$$K_{f2} = \frac{[\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{F}^-]} \Rightarrow 10^5 = \frac{2.10^{-3}}{\varepsilon \times 1,8.10^{-2}} \Rightarrow \varepsilon = 1,11.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

on vérifie bien que les ions Fe^{3+} deviennent minoritaires. La concentration en ions SCN^- est inchangée par rapport à la quantité initiale ; on peut calculer la concentration en complexe FeSCN^{2+} avec K_{f1} :

$$K_{f1} = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{SCN}^-]} \Rightarrow [\text{FeSCN}^{2+}] = K_{f1} \times \varepsilon \times [\text{SCN}^-] \\ = 10^2 \times 1,11.10^{-6} \times 10^{-2}$$

$$[\text{FeSCN}^{2+}] = 1,11.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} < 10^{-5} \Rightarrow \text{la solution est incolore.}$$

5. Si on ajoute un acide fort dans le milieu, il réagit avec les ions F^- , base faible, selon la réaction :



réaction quantitative qui déplace la réaction 2 dans le sens de la dissociation du complexe, d'après le principe de Le Châtelier.

Les équations de conservation de la matière pour les différentes espèces s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Fe}^{3+}]_0 = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeF}^{2+}] + [\text{FeSCN}^{2+}] \\ [\text{SCN}^-]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = [\text{SCN}^-] + [\text{FeSCN}^{2+}] \\ [\text{F}^-]_0 = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = [\text{F}^-] + [\text{HF}] + [\text{FeF}^{2+}] \end{array} \right.$$

La couleur du complexe FeSCN^{2+} apparaît, donc $[\text{FeSCN}^{2+}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

On en déduit la concentration en ions SCN^- :

$$[\text{SCN}^-] = 10^{-2} - [\text{FeSCN}^{2+}] \approx 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Avec } K_{f1} : [\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{K_{f1} \times [\text{SCN}^-]} = \frac{10^{-5}}{10^2 \times 10^{-2}} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Avec la conservation de la matière en fer :

$$[\text{FeF}^{2+}] = 2.10^{-3} - [\text{Fe}^{3+}] - [\text{FeSCN}^{2+}] = 1,98.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Avec } K_{f2} : [\text{F}^-] = \frac{[\text{FeF}^{2+}]}{K_{f2} \times [\text{Fe}^{3+}]} = \frac{1,98.10^{-3}}{10^5 \times 10^{-5}} = 1,98.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Avec la conservation de la matière en fluor :

$$[\text{HF}] = 2.10^{-2} - [\text{F}^-] - [\text{FeF}^{2+}] = 1,6.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

En utilisant la relation de Henderson pour le couple HF/F⁻ :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 3,2 + \log \frac{1,98.10^{-3}}{1,6.10^{-2}} = 2,3$$

La couleur du complexe apparaît pour une valeur de pH = 2,3

D'après la réaction 3, la quantité d'acide fort (H_{aq}⁺_{initial}) que l'on a ajoutée se trouve en solution sous forme d'acide HF et sous forme des H_{aq}⁺_{restant}, donc la quantité initiale introduite était :

$$n_{\text{H}^+_{\text{aq}}}^{\text{introduit}} = n_{\text{H}^+_{\text{aq}}}^{\text{restant}} + n_{\text{HF}}^{\text{formé}} = (10^{-2,3} + 1,6.10^{-2}) \times 1 \text{ Litre} = 2,1.10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}^+_{\text{aq}}}^{\text{introduit}} = 2,1.10^{-2} \text{ mol}$$

7 1.a. En solution aqueuse à pH = 0, les ions Fe²⁺ et Fe³⁺ se trouvent sous formes de complexes hexacoordonnés avec l'eau :

ion hexaaquafer (II) Fe(H₂O)₆²⁺ de couleur vert clair

ion hexaaquafer (III) Fe(H₂O)₆³⁺ de couleur jaune-orange

b. L'ion fer (III) sous forme de complexe Fe(H₂O)₆³⁺ est un acide faible dans le couple Fe(H₂O)₆³⁺ / Fe(OH)(H₂O)₅²⁺, de pK_a = 3,05.

On prend en compte son équilibre d'acidité pour calculer le pH de la solution :

	Fe(H ₂ O) ₆ ³⁺ ⇌ Fe(OH)(H ₂ O) ₅ ²⁺ + H _{aq} ⁺		
concentrations initiales (mol.L ⁻¹)	0,01	—	—
concentrations à l'équilibre (mol.L ⁻¹)	0,01 - h	h	h

D'après l'énoncé, on peut confondre activités et concentrations :

$$K_a = \frac{[\text{Fe(OH)(H}_2\text{O)}_5^{2+}] \times [\text{H}_{\text{aq}}^+]}{[\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}]} \Rightarrow 10^{-3,05} = \frac{h^2}{0,01 - h}$$

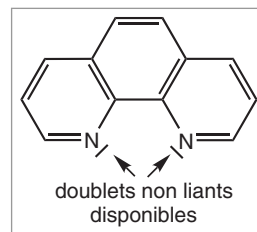
$$\Rightarrow h = 2,57.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 2,6$$

On a négligé l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau pour calculer le pH, approximation largement justifiée par la valeur de pH obtenue. On doit tout de même remarquer que l'on n'a pas tenu compte de la possibilité de former le précipité d'hydroxyde de fer (III). À la valeur de pH obtenue, pour une concentration initiale de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Fe^{3+} , le précipité devrait se former.

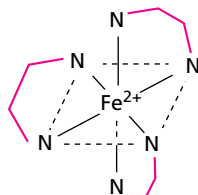
De nombreux cations métalliques possèdent des propriétés acides en solution aqueuse. On peut citer l'ion cuivre (II), l'ion fer (II), l'ion zinc (II) ...

2.a. Un complexe métallique est constitué par l'association d'un atome ou cation métallique central possédant des lacunes électroniques et des ligands possédant un ou plusieurs doublets non liant lui permettant de se lier avec l'élément central. L'ion fer (II) possède sur sa sous-couche $3d$ non pleine et sur ses sous-couches $4s$ et $4p$ plusieurs lacunes.

L'orthophénantroline peut engager ses deux doublets, indiqués sur la figure ci-contre, présents sur les deux azotes dans des liaisons avec un cation métallique. Grâce à cette possibilité de se lier doublement, l'orthophénantroline est qualifiée de ligand « bidentate ». Il forme des complexes chélates particulièrement stables.

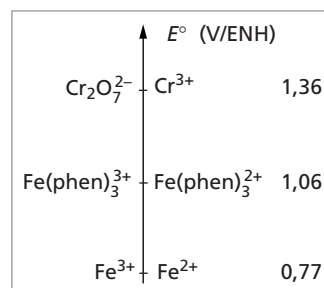


b. Le complexe formé est octaédrique, chaque ligand occupant deux sommets de l'octaèdre :

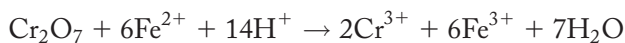


Pour simplifier le schéma, on n'a représenté pour les trois molécules d'orthophénantroline que leurs deux azotes et un trait continu qui les relie.

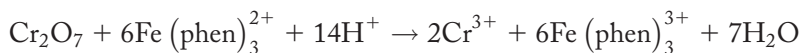
3. Le couple $\text{Fe(phen)}_3^{3+} / \text{Fe(phen)}_3^{2+}$ constitue un bon indicateur coloré rédox. Lors d'un dosage rédox, il est introduit en petite quantité dans le milieu réactionnel. L'ajout d'une goutte en excès de la solution oxydante titrante transforme Fe(phen)_3^{2+} rouge en Fe(phen)_3^{3+} bleu. Le changement de couleur de la solution permet de repérer l'équivalence. On peut l'utiliser comme indicateur coloré lors du dosage d'une solution de fer (II) par une solution de dichromate par exemple. Les différents couples rédox mis en jeu sont représentés ci-contre sur un axe de potentiels standard.



Les ions dichromate oxydent les ions fer (II) selon la réaction :



puis ils oxydent la faible quantité d'indicateur coloré, entraînant un changement de couleur :



4.a. Lorsqu'un flux lumineux traverse une solution contenant une ou plusieurs espèces colorées, une partie du flux lumineux incident peut être absorbée. On définit la transmittance T comme le rapport entre l'intensité du flux lumineux transmis et l'intensité du flux lumineux incident :

$$T = \frac{I_T}{I_0}$$

On définit l'absorbance A comme le logarithme décimal de l'inverse de la transmittance :

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I_T}$$

b. Le complexe étudié est rouge d'après l'énoncé. Il absorbe donc la couleur complémentaire dans le spectre, à savoir du vert-bleu, ayant une longueur d'onde d'environ 500 nm.

5.a. La courbe d'étalonnage montre que l'absorbance mesurée est une fonction linéaire de la teneur en fer. On vérifie la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \times \ell \times C$$

A : absorbance de la solution

ε : coefficient d'extinction molaire

ℓ : épaisseur de solution traversée

C : concentration en complexe $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$

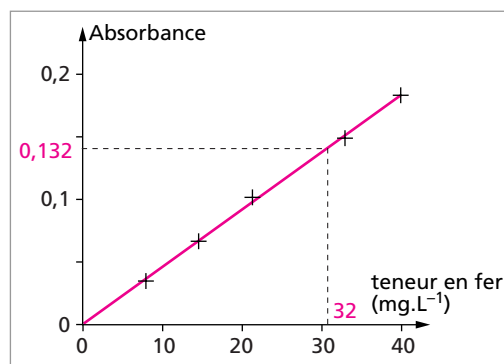
b. La solution S_2 constitue « le blanc » lors de la mesure de l'absorbance. L'absorbance étant une grandeur additive, on mesure l'absorbance de la solution contenant l'ensemble du mélange (A_1), puis l'absorbance de la même solution sans l'espèce colorée étudiée (A_2). La différence entre les deux mesures ($A_1 - A_2$) donne l'absorbance du complexe seul dans le mélange.

La plupart des spectrophotomètres réalisent eux-mêmes la différence. On place « le blanc », la solution S_2 , dans l'appareil ; on effectue « le zéro », c'est-à-dire la mesure de l'absorbance de cette solution. Puis on place l'échantillon étudié ; l'appareil affiche directement la différence en retranchant automatiquement l'absorbance du blanc à l'absorbance mesurée de l'échantillon.

c. L'absorbance du vin dans l'échantillon est donc :

$$A = A_1 - A_2 = 0,184 - 0,052 = 0,132$$

Par lecture directe sur la courbe d'étalonnage, on trouve une teneur en fer de **32 mg.L⁻¹**.



Équilibres de précipitation

Ce chapitre achève la partie consacrée aux équilibres chimiques. Il traite des réactions de précipitation et des différents paramètres qui modifient leur équilibre. On trouvera également une partie consacrée aux techniques de dosage par précipitation.

1. Notion de dissolution et de solubilité.....	426
2. Équilibres de dissolution des solides ioniques.....	427
2.1. Produit de solubilité. Réaction de dissolution.....	427
2.2. Relation solubilité-produit de solubilité.....	427
2.3. Condition de précipitation. Réaction de formation.....	428
3. Influence de différents facteurs sur la solubilité.....	428
3.1. Influence de la température.....	428
3.2. Effet d'ion commun.....	429
3.3. Influence du solvant.....	430
3.4. Influence du pH.....	430
3.5. Influence du pH : cas des hydroxydes.....	434
3.6. Influence de la complexation sur les équilibres de précipitation.....	435
3.7. Précipitations compétitives.....	436
4. Dosages par précipitation.....	437
4.1. Dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr.....	437
4.2. Dosage potentiométrique des ions chlorure.....	438
4.3. Dosage conductimétrique des ions sulfate.....	439

1. NOTION DE DISSOLUTION ET DE SOLUBILITÉ

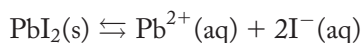
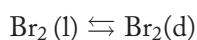
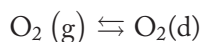
Ce chapitre traite des phénomènes de dissolution et précipitation essentiellement de solides ioniques en solution aqueuse. Cependant il est nécessaire d'introduire pour commencer les notions de dissolution, solubilité et solvatation d'espèces chimiques dans un cadre plus général.

Définition : On appelle dissolution d'une espèce chimique, sa mise en solution dans un solvant.

L'espèce chimique peut être au départ sous forme gazeuse, liquide ou solide. La dissolution peut être totale ou partielle ; dans ce dernier cas une partie de l'espèce reste non solubilisée. La dissolution peut être suivie d'une dissociation de l'espèce initiale en ions, donc d'une modification de sa structure. La dissolution dans l'eau est essentiellement étudiée, mais la possibilité d'utiliser d'autres solvants sera évoquée.

Lorsque les molécules de l'espèce solubilisée sont mises en solution, il se produit des interactions d'origine électrostatique entre ces molécules, ou les ions créés, et les molécules du solvant. Ces interactions sont plus ou moins fortes selon la nature de l'espèce solubilisée, polarisable ou non, covalente ou ionique, et la nature plus ou moins polaire du solvant. En première approche, on peut dire qu'une molécule apolaire sera beaucoup plus soluble dans un solvant non polaire, comme elle, que dans un solvant polaire, les espèces de nature différente ayant peu d'affinités à s'associer : « les semblables dissolvent les semblables ».

Exemple : quelques réactions de dissolution



l : liquide ; g : gazeux ; d : dissous ; aq : dissous en solution aqueuse.

Dans le cas de solides ioniques, la dissolution se décompose en trois étapes :

- la **dissociation** du cristal en ions ;
- la **solvatation** des ions par les molécules du solvant qui les entourent ;
- la **dispersion** des ions au sein du solvant.

Lorsque le solvant est l'eau, l'étape de solvatation est appelée hydratation.

La quantité d'espèce chimique que l'on peut dissoudre est souvent limitée. Quand on atteint cette limite, on dit que la solution est saturée. On définit ainsi la notion de solubilité.

Définition : On appelle solubilité *s* d'une espèce dans un solvant, la quantité maximale de cette espèce que l'on peut dissoudre pour obtenir un litre de solution saturée.

La solubilité s'exprime en mol.L^{-1} , parfois en g.L^{-1} . L'espèce ainsi dissoute peut réagir avec le solvant pour former des ions. On exprimera alors les concentrations des ions dans la solution saturée en fonction de la solubilité.

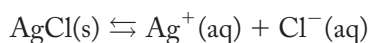
2. ÉQUILIBRES DE DISSOLUTION DES SOLIDES IONIQUES

Les équilibres de précipitation de solides ioniques sont des équilibres chimiques hétérogènes dans lesquels coexistent une phase solide et une phase liquide, le plus souvent aqueuse dans les exemples cités ici, contenant les ions issus de la dissolution du solide.

2.1. Produit de solubilité. Réaction de dissolution

On considère la réaction de dissolution dans le solvant du solide en ses ions. La constante d'équilibre de cette réaction, notée K_s , est appelée **produit de solubilité**. Elle ne dépend que de la température.

Par exemple, pour le chlorure d'argent AgCl dont l'équilibre de dissolution s'écrit dans l'eau :



l'expression du produit de solubilité est :

$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$$

Pour un solide peu soluble, l'équilibre de dissolution est faiblement déplacé vers la droite ; la valeur de K_s est très faible ($K_s \ll 1$). On peut utiliser également le $\text{p}K_s$ défini comme :

$$\text{p}K_s = -\log K_s$$

Pour les espèces peu solubles, la valeur de $\text{p}K_s$ sera grande.

| Exemple : pour AgCl , $\text{p}K_s = 9,75$ à 25°C .

2.2. Relation solubilité-produit de solubilité

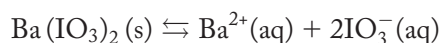
Par exemple, la solubilité de AgCl est égale à la quantité maximale de chlorure d'argent que l'on peut solubiliser par litre de solution saturée. D'après la réaction de dissolution, la solubilité est aussi égale à la concentration en ions argent et chlorure en solution :

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

On obtient la relation entre le produit de solubilité et la solubilité :

$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = s^2 \Leftrightarrow s = \sqrt{K_s}$$

Cette relation dépend de la stœchiométrie du solide. Pour l'iodate de baryum dont la dissolution s'écrit :



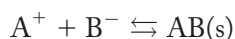
La solubilité s'exprime :

$$s = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{1}{2} \times [\text{IO}_3^-]$$

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{IO}_3^-]^2 = s \times (2s)^2 = 4s^3 \Leftrightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

2.3. Condition de précipitation. Réaction de formation

On considère un solide AB dont la réaction de formation s'écrit :



Le solide AB se forme et coexiste avec ses ions constitutifs si la solution est saturée, donc si l'équilibre est atteint. Dans ce cas, le produit des concentrations est égal au produit de solubilité :

$$[\text{A}^+] \times [\text{B}^-] = K_s$$

Cette égalité doit être vérifiée : c'est la condition de formation du précipité.

Pour une solution préparée initialement avec un mélange d'ions A^+ et B^- de concentrations respectives $[\text{A}^+]_i$ et $[\text{B}^-]_i$. Suivant les quantités introduites :

- si le produit $[\text{A}^+]_i \times [\text{B}^-]_i = Q < K_s$, la solution n'est pas saturée et le solide n'existe pas.
- si le produit $[\text{A}^+]_i \times [\text{B}^-]_i = Q > K_s$, le mélange évolue vers l'apparition du précipité jusqu'à un état d'équilibre où le produit des concentrations est égal au produit de solubilité :

$$[\text{A}^+]_e \times [\text{B}^-]_e = K_s$$

En résumé :

$[\text{A}^+] \times [\text{B}^-] < K_s$: pas de précipité, état hors équilibre.

$[\text{A}^+] \times [\text{B}^-] = K_s$: existence du précipité, état d'équilibre.

3. INFLUENCE DE DIFFÉRENTS FACTEURS SUR LA SOLUBILITÉ

3.1. Influence de la température

La réaction de dissolution d'un composé AB ionique est caractérisée par sa variation d'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ appelée **chaleur de dissolution**.

$\Delta_r H^\circ$ est le bilan de deux phénomènes :

- la séparation des ions (dissolution et dispersion) qui est endothermique, donc nécessite un apport d'énergie pour se produire ;
- la solvation des ions qui est exothermique, dégageant donc de l'énergie.

La chaleur de dissolution d'un composé peut donc être négative ou positive, sa réaction de dissolution étant exothermique ou endothermique. L'évolution du produit de solubilité en fonction de la température est donnée par la **loi de Van't Hoff** :

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{R \times T^2}$$

Pour un composé donné, si sa réaction de dissolution est endothermique, $\Delta_r H^0 > 0$, son produit de solubilité K_s augmente avec la température.

Les composés pour lesquels la dissolution est endothermique, c'est-à-dire la majorité, sont plus solubles à chaud qu'à froid. C'est le cas de PbI_2 , KCl , NH_4NO_3 , etc.

Les composés pour lesquels $\Delta_r H^0 < 0$ sont moins solubles à température élevée. C'est le cas de CaCl_2 , NaOH , MgSO_4 ...

On utilise l'effet de la température sur la solubilité lorsque l'on veut préparer une solution saturée d'un sel relativement soluble. Si le sel est plus soluble à chaud, on préparera la solution saturée en chauffant le récipient. Cela augmente en plus la vitesse d'homogénéisation de la solution, et donc ajoute un effet cinétique à la dissolution.

3.2. Effet d'ion commun

On compare la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau et dans une solution aqueuse de NaCl .

Dans l'eau, le bilan de l'équilibre de dissolution s'écrit

	$\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$		
État initial	excès	—	—
Équilibre	excès	s	s

et la solubilité $s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-9,75}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C . Dans une solution de NaCl de concentration $c_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$:

	$\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$		
État initial	excès	—	c_0
Équilibre	excès	s'	$c_0 + s'$

la solubilité $s = [\text{Ag}^+] \neq [\text{Cl}^-]$, car les ions chlorure proviennent de AgCl et surtout de NaCl .

On pose par hypothèse que $s' \ll c_0$ (principe de Le Châtelier)

$$K_s = s' \times (s' + c_0) \approx s' \times c_0$$

$$s' \approx \frac{K_s}{c_0} = \frac{10^{-9,75}}{10^{-1}} = 1,78 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

on vérifie bien l'approximation $s' \ll c_0$.

La présence initiale de chlorure de sodium augmente la concentration en ions Cl^- . L'équilibre de dissolution de AgCl s'oppose à cette augmentation en se déplaçant vers la précipitation de AgCl , d'après la loi de Le Châtelier. En conséquence la solubilité s' de AgCl est plus faible dans une solution de NaCl que dans l'eau pure.

La solubilité diminue par effet d'ion commun.

Remarque : de manière générale, la solubilité sera plus faible dans une solution contenant d'autres espèces solubilisées que dans le solvant pur, que ces espèces aient ou n'aient pas un ion en commun avec le précipité considéré. L'opération de relargage consiste à extraire de la phase aqueuse un composé organique (huile, savon...) par ajout de chlorure de sodium, la solubilité de l'espèce organique diminuant fortement dans la solution salée.

3.3. Influence du solvant

Dans ce cours, la notion de solubilité est développée essentiellement en solution aqueuse. On peut très bien la transposer dans d'autres solvants. La nature du solvant influe fortement sur la solubilité des espèces, car le solvant intervient dans la phase de séparation des ions et dans la phase de solvatation de ceux-ci.

Les solvants polaires, comme l'eau, permettent une bonne dissolution des composés ioniques ou des molécules polarisées, en créant des interactions ion-dipôle très énergétiques avec les ions formés.

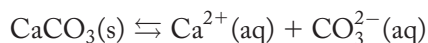
À l'inverse, les solides ioniques sont beaucoup moins solubles dans les solvants apolaires où ce type d'interactions n'existent pas.

Le chlorure de sodium est beaucoup moins soluble dans l'éthanol que dans l'eau par exemple, l'éthanol étant un solvant moins polaire que l'eau.

3.4. Influence du pH

Le pH a une influence sur la solubilité d'un solide dissous si l'anion ou le cation issu de ce solide a des propriétés acido-basiques.

Par exemple, pour le carbonate de calcium CaCO_3 :



L'ion carbonate CO_3^{2-} est une dibase faible, donc en milieu acide il est minoritaire devant ses espèces conjuguées HCO_3^- et CO_2 (aq). Si on acidifie une solution saturée en carbonate de calcium, on diminue fortement la concentration $[\text{CO}_3^{2-}]$, et l'équilibre de dissolution est déplacé vers la droite d'après le principe de Le Châtelier. La solubilité augmente. On explique ainsi l'attaque par les pluies acides des roches calcaires entraînant leur dissolution.

De manière générale, la solubilité d'un sel basique augmente en milieu acide, et la solubilité d'un sel acide augmente en milieu basique.

• Évolution de la solubilité en fonction du pH

Il existe plusieurs façons d'étudier l'évolution de la solubilité en fonction du pH :

- soit en exprimant une relation globale liant s au pH ;
- soit en décomposant le problème suivant plusieurs domaines de pH correspondant à un équilibre mettant en jeu les espèces majoritaires dans ce domaine ; on établit alors une relation liant s au pH pour chaque domaine.

On examine ces deux possibilités à travers l'étude de deux cas.

1^{er} cas : pour l'éthanoate d'argent AgCH_3COO , l'équilibre de dissolution s'écrit :



L'ion éthanoate est une base faible. Il peut réagir avec le milieu et se transformer en partie en acide éthanoïque. La proportion acide/base dépend du pH via la constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

La solubilité est égale à la concentration en ions argent et à la concentration des espèces ions éthanoate et acide éthanoïque :

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

d'où

$$\begin{aligned} s = [\text{Ag}^+] &= [\text{CH}_3\text{COO}^-] \times \left(1 + \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \right) \\ &= [\text{CH}_3\text{COO}^-] \times \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right) \end{aligned}$$

comme $K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, il vient $K_s = s \times \frac{s}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}}$

On obtient finalement la relation

$$s = \sqrt{K_s \times \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)}$$

On retrouve bien que la solubilité augmente quand $[\text{H}^+]$ augmente, donc quand le pH diminue.

On trace l'évolution du cologarithme de la solubilité en fonction du pH, $pS = f(\text{pH})$, soit la fonction :

$$pS = -\log s = \frac{1}{2} \times \left[pK_s - \log \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right) \right] \quad (\text{R})$$

Pour tracer $\log s = f(\text{pH})$, on simplifie la relation précédente en distinguant deux domaines correspondant aux domaines de prédominance des espèces acido-basiques :

- pour $\text{pH} > \text{p}K_a$ ou $[\text{H}^+] < K_a$ et $\frac{[\text{H}^+]}{K_a} < 1$, CH_3COO^- prédomine et la relation (R) se simplifie en :

$$\text{p}S \approx \frac{1}{2} \times \text{p}K_s = 1,35$$

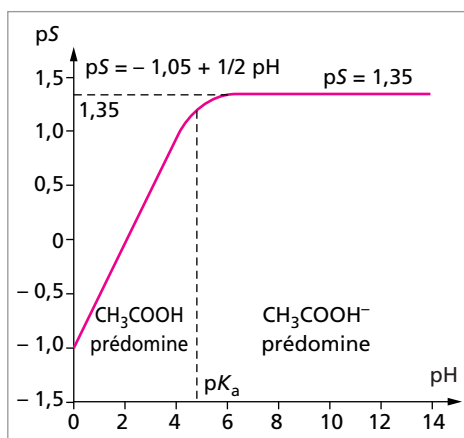
- pour $\text{pH} < \text{p}K_a$ ou $[\text{H}^+] > K_a$ et $\frac{[\text{H}^+]}{K_a} > 1$, CH_3COOH prédomine et la relation (R) devient :

$$\text{p}S \approx \frac{1}{2} \times \left(\text{p}K_s - \log \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right) = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_s + \text{pH} - \text{p}K_a)$$

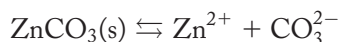
$$\text{p}S \approx \frac{1}{2} \times (2,7 + \text{pH} - 4,8) = -1,05 + \frac{1}{2} \times \text{pH}$$

On peut alors tracer $\text{p}S = f(\text{pH})$.

On retrouve sur le graphe que la solubilité est constante, égale à $4,47 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, dans la zone où l'ion éthanoate prédomine. Dans la zone où l'ion éthanoate devient minoritaire la solubilité augmente (puisque $\text{p}S$ diminue) quand le pH diminue. Ce graphe est théorique puisque les valeurs de $\text{p}S$ négatives correspondent à une solubilité importante, supérieure à 1 mol.L^{-1} ; dans ce cas, on ne peut plus remplacer les activités des ions par leurs concentrations dans l'expression du produit de solubilité.



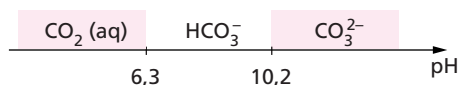
2^e cas : étude de la solubilité du carbonate de zinc ZnCO_3 , $\text{p}K_s = 10,8$. La réaction de dissociation est :



L'ion carbonate est une dibase. Les $\text{p}K_a$ des couples acide/base mis en jeu sont :

$$\text{p}K_a(\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-) = 6,4 \quad \text{et} \quad \text{p}K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$$

On en déduit le diagramme de prédominances des espèces carbonatées en fonction du pH :



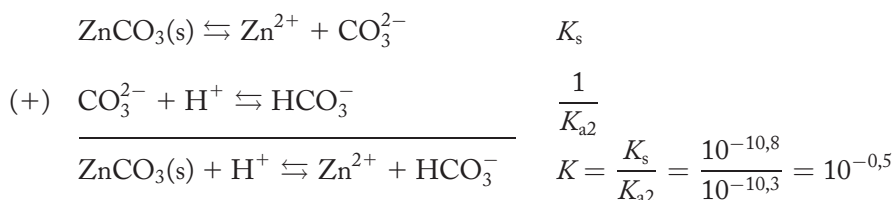
La solubilité est égale à $s = [\text{Zn}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2(\text{aq})]$. Pour chaque domaine de pH , on établit les équilibres prépondérants, les constantes d'équilibre correspondantes et on en déduit l'expression du logarithme de la solubilité.

- pour $\text{pH} > 10,3$: l'espèce majoritaire est l'ion CO_3^{2-} ; on prend en compte l'équilibre mettant en jeu les espèces prédominantes suivant :

$\text{ZnCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$					$K_s = [\text{Zn}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}]$
à l'équilibre	excès	s	s		

On en déduit : $K_s = s^2$ et $s = \sqrt{10^{-10,8}} = 3,98 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ $\log s = -5,4$

- pour $6,4 < \text{pH} < 10,3$: l'espèce majoritaire est l'ion HCO_3^- et la réaction à prendre en compte est la somme de deux équilibres :

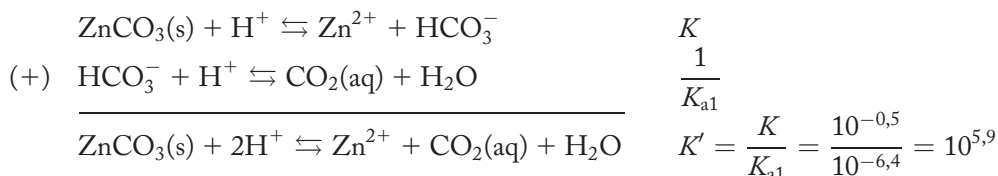


$\text{ZnCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{HCO}_3^-$				
à l'équilibre	excès	$10^{-\text{pH}}$	s	s

comme $K = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \times [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{s^2}{10^{-\text{pH}}}$; $s = \sqrt{10^{-0,5} \times 10^{-\text{pH}}} = 10^{-0,25 - \frac{1}{2}\text{pH}}$;

$$\log s = -0,25 - \frac{1}{2} \times \text{pH}$$

- pour $\text{pH} < 6,4$: l'espèce majoritaire est l'acide carbonique $\text{CO}_2(\text{aq})$ et la réaction à prendre en compte est :



$\text{ZnCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$					
à l'équilibre	excès	$10^{-\text{pH}}$	s	s	

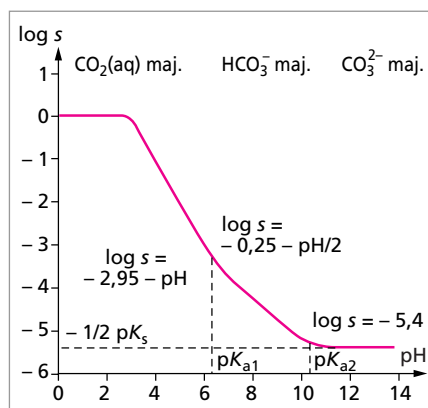
comme $K' = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \times [\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{s^2}{10^{-2\text{pH}}}$; $s = \sqrt{10^{5,9} \times 10^{-2\text{pH}}} = 10^{2,95 - \text{pH}}$;

$$\log s = 2,95 - \text{pH}$$

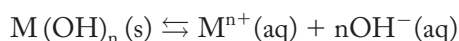
À partir des trois expressions de $\log s = f(\text{pH})$, on trace le graphe ci-contre.

On retrouve une solubilité plus grande quand le pH diminue. On a limité $\log s$ à la valeur 0, soit une solubilité de 1 mol.L^{-1} au-delà de laquelle on ne peut plus assimiler les concentrations avec les activités dans l'expression des constantes.

3.5. Influence du pH : cas des hydroxydes



Les hydroxydes métalliques sont les précipités obtenus à partir d'un cation métallique M^{n+} et d'ions hydroxyde selon l'équilibre :



La solubilité $s = [\text{M}^{n+}]$ avec $K_s = [\text{M}^{n+}] \times [\text{OH}^{-}]^n$

$$K_s = s \times [\text{OH}^{-}]^n \Rightarrow s = \frac{K_s}{[\text{OH}^{-}]^n} = K_s \times \left(\frac{[\text{H}^{+}]}{K_e} \right)^n$$

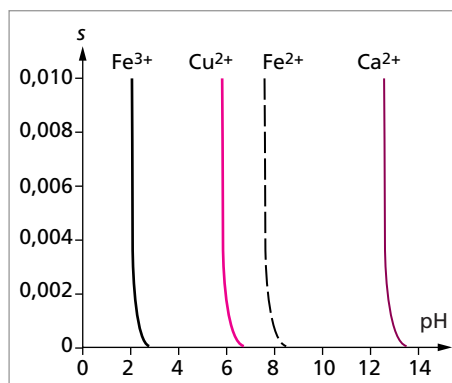
$$\text{soit finalement } pS = \left(pK_s - \frac{1}{n} \times pK_e \right) + \frac{1}{n} \times \text{pH}$$

La solubilité diminue (pS augmente) quand le pH augmente. On trace $s = f(\text{pH})$ pour quelques hydroxydes métalliques suivants :

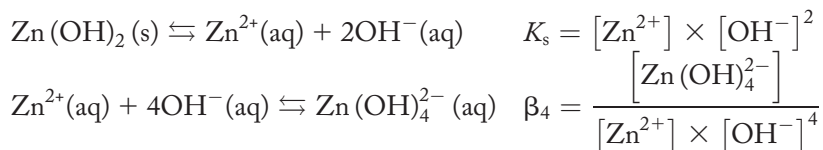
Hydroxyde métallique	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
pK_s	38	18,6	15	5,3

On peut classer les ions métalliques précédents d'après le pH de précipitation quand s devient très faible. Il est donc possible de séparer les ions précédents par précipitations sélectives en fonction du pH : le premier à précipiter sera l'ion Fe^{3+} , puis Cu^{2+} , Fe^{2+} et enfin Ca^{2+} .

Cas des hydroxydes amphotères : ce type d'hydroxyde peut être redissous à pH élevé par formation d'un complexe $\text{M}(\text{OH})_x^{(x-n)-}$. On étudie l'exemple du zinc, qui peut former



successivement un précipité et un complexe selon :



La solubilité est égale à la concentration en espèces contenant le zinc, soit :

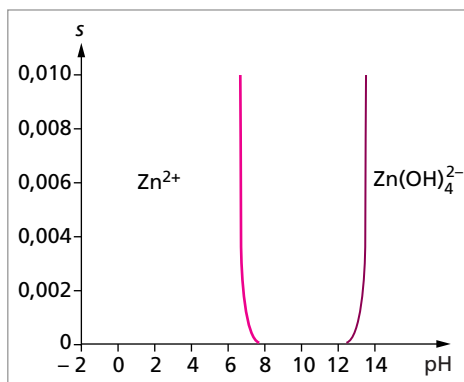
$$s = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$$

Le graphe ci-contre relie la solubilité au pH.

On obtient un diagramme typique des hydroxydes amphotères avec deux zones où la solubilité est grande :

- avant la précipitation, l'ion Zn^{2+} prédomine ;
- après formation du complexe, donc redissolution du précipité, l'ion $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ prédomine.

Pour les détails du calcul de la solubilité et du tracé du diagramme, on pourra consulter l'exemple de l'aluminium traité en détail dans la partie exercice.

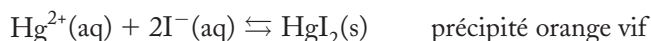


3.6. Influence de la complexation sur les équilibres de précipitation

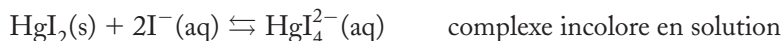
• Redissolution d'un complexe dans un excès de ligand

Dans le cas des hydroxydes amphotères, la formation d'un complexe à pH élevé entraîne une augmentation sensible de la solubilité dans la zone d'existence de ce complexe. On retrouve le même phénomène dans le cas d'autres ligands.

Par exemple, les ions mercure (II) en présence d'ions iodure précipitent selon :



Si on ajoute des ions iodure en excès, il se produit la réaction :

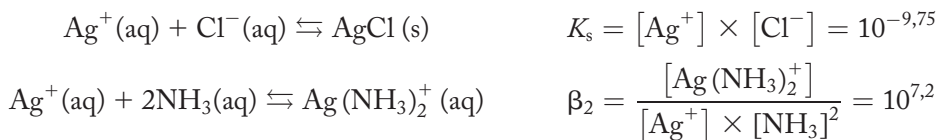


On redissout le précipité dans un excès d'ions iodure.

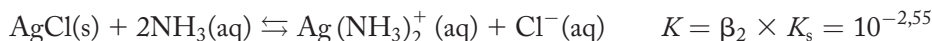
• Compétition précipitation-complexation

On peut augmenter fortement la solubilité d'une espèce en solution par formation d'un complexe.

Par exemple, il y a compétition entre la formation du chlorure d'argent (précipité) et de l'ion diammine argent (ion complexe) :



Lorsque l'on ajoute de l'ammoniac dans une solution saturée en AgCl, il se produit la réaction :



En présence d'un excès d'ammoniac, la constante K étant faible, l'équilibre est peu déplacé vers la droite ; il y a redissolution de AgCl suite à la formation du complexe diammine argent (I). On dit que le complexe masque la présence de AgCl.

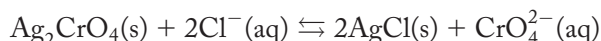
3.7. Précipitations compétitives

Si une solution contient deux anions susceptibles de précipiter avec un même cation, il faut comparer les équilibres de précipitation pour prédire qualitativement s'il y a formation des deux précipités simultanément ou formation préférentielle d'un seul des deux.

Exemple 1 : comparaison de l'iodure d'argent AgI et du chlorure d'argent AgCl de pK_s respectifs 16,1 et 9,75. Ces deux précipités ont la même stœchiométrie, un cation argent pour un anion halogénure.

La comparaison des pK_s nous indique que l'iodure d'argent est bien moins soluble que le chlorure. Si on ajoute des ions Ag^+ à une solution contenant un mélange chlorure plus iodure, AgI précipite en premier. Lorsque tous les ions iodure auront précipité, il se formera le chlorure d'argent. On peut doser successivement ces deux espèces dans un mélange.

Exemple 2 : comparaison du chlorure d'argent avec le chromate d'argent de $pK_s = 12$. Les deux précipités n'ayant pas la même stœchiométrie, AgCl et Ag_2CrO_4 , on ne peut comparer leurs pK_s directement. La réaction de compétition des deux précipités s'écrit :



de constante :

$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cl}^-]^2} \times \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_s(\text{AgCl})^2} = \frac{10^{-12}}{(10^{-9,75})^2} = 10^{7,5}$$

La constante de la réaction étant grande, l'équilibre est fortement déplacé dans le sens de la formation de AgCl. L'ajout d'ion chlorure dans une solution saturée de chromate d'argent entraîne la dissolution de ce solide avec la formation préférentielle du chlorure d'argent.

On peut aussi raisonner en comparant leurs solubilités :

$$\text{pour AgCl} \quad s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pour Ag}_2\text{CrO}_4 \quad s = [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{[\text{Ag}^+]}{2} = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 6,30 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

La solubilité du chromate d'argent est supérieure à celle du chlorure d'argent. Le dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr est une application de ces réactions compétitives.

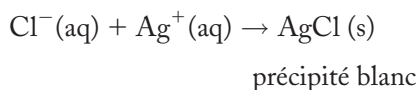
4. DOSAGES PAR PRÉCIPITATION

Les différentes techniques de dosage sont applicables aux dosages par précipitation, ces réactions étant souvent quantitatives (grandes valeurs de pK_s). On va décrire trois dosages types : un dosage colorimétrique, un dosage potentiométrique et un dosage conductimétrique.

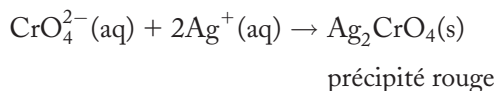
4.1. Dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr

C'est un dosage colorimétrique qui utilise la précipitation sélective des sels d'argent vis-à-vis des ions chlorure et chromate.

Pour doser les ions chlorure dans une solution inconnue, on ajoute quelques mL d'une solution de chromate de potassium à une prise d'essai donnée. On verse à la burette une solution étalon de nitrate d'argent. Les ions argent précipitent préférentiellement avec les ions chlorure suivant la réaction :



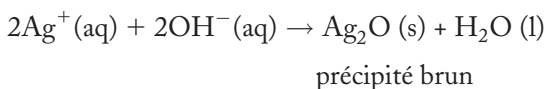
Lorsqu'il n'y a plus d'ions chlorure en solution, la première goutte de la solution de nitrate d'argent en excès réagit selon :



L'apparition de la coloration rouge permet de repérer l'équivalence, le chromate d'argent est l'indicateur de fin de réaction.

Remarque : le dosage par la méthode de Mohr est applicable en milieu relativement neutre, du moins ni trop acide, ni trop basique.

– En milieu basique, il se forme de l'oxyde d'argent selon :



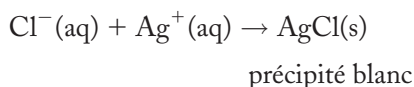
Cette réaction parasite fausse le dosage et rend difficile le repérage de l'équivalence.

- En milieu acide, les ions chromate sont transformés en ions dichromate qui donnent un précipité beaucoup plus soluble avec les ions argent, et donc ne peuvent pas servir d'indicateur de fin de réaction.

4.2. Dosage potentiométrique des ions chlorure

On étudie la même réaction de dosage que précédemment, mais l'équivalence est repérée cette fois au moyen d'une électrode indicatrice qui mesure à l'équivalence un brusque saut de potentiel.

On utilise une électrode de travail en argent dont le potentiel est fonction de l'activité des ions argent en solution (électrode de première espèce), mais aussi de l'activité des ions chlorure (électrode de deuxième espèce). La réaction de dosage est toujours la suivante :



Avant l'équivalence, les ions chlorure encore présents fixent la valeur du potentiel de l'électrode d'argent selon l'expression de Nernst :

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 + 0,060 \times \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,060 \times \log K_s - 0,060 \times \log [\text{Cl}^-]$$

$$E_{\text{Ag}} = 0,215 - 0,060 \times \log [\text{Cl}^-]_{\text{restant}} \quad (\text{V/ENH})$$

Après l'équivalence, les ions argent en excès fixent la valeur du potentiel selon :

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,060 \times \log [\text{Ag}^+]_{\text{en excès}}$$

$$E_{\text{Ag}} = 0,800 + 0,060 \times \log [\text{Ag}^+]_{\text{en excès}} \quad (\text{V/ENH})$$

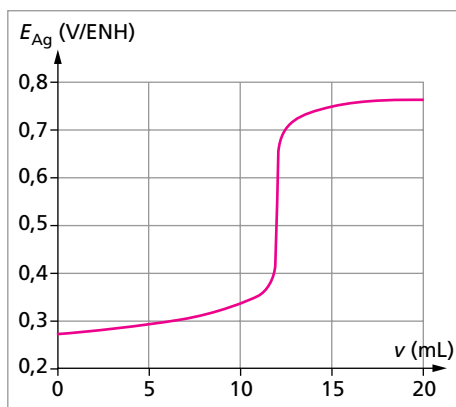
À l'équivalence, les ions argent et chlorure, introduits en quantité stœchiométrique, ont entièrement réagi ; ils sont ultra-minoritaires :

$$[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = \varepsilon = \sqrt{K_s}$$

d'où

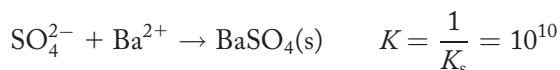
$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,060 \times \log \sqrt{K_s} \\ &= 0,508 \text{ V/ENH} \end{aligned}$$

Le graphe ci-contre représente l'évolution du potentiel de l'électrode d'argent au cours du dosage de 10 mL d'une solution à 0,12 mol.L⁻¹ de chlorure de potassium par une solution de nitrate d'argent de concentration $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.



4.3. Dosage conductimétrique des ions sulfate

Les ions sulfate en présence d'ions baryum forment un précipité peu soluble de sulfate de baryum BaSO_4 . On peut donc réaliser le dosage de ces ions suivant la réaction :



Prenons l'exemple de 100 mL d'une solution de sulfate de potassium de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Après ajout de 100 mL d'eau environ, on réalise le dosage en versant progressivement une solution de chlorure de baryum à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et on suit l'évolution de la conductance de la solution.

Jusqu'à l'équivalence, il se forme un précipité qui ne participe pas à la mesure de la conductance. On ajoute des ions chlorure en même temps que les ions baryum. Tout se passe comme si les ions chlorure remplaçaient les ions sulfate dans la solution. La conductance diminue un peu, les ions chlorure étant un peu moins mobiles que les ions sulfate.

$$G = k \times \gamma = k \times \left([\text{K}^+]_{\text{initial}} \times \lambda_{\text{K}^+} + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{restant}} \times \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} + [\text{Cl}^-]_{\text{ajouté}} \times \lambda_{\text{Cl}^-} \right)$$

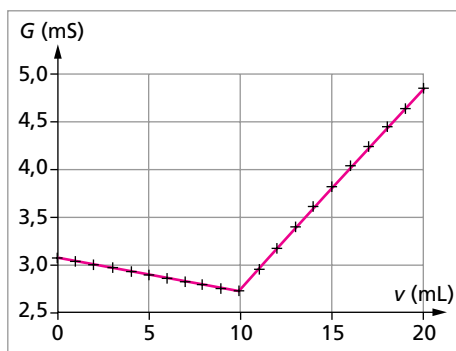
Après l'équivalence, on ajoute des ions chlorure et baryum en excès. La conductance augmente rapidement. On a une brusque rupture de pente qui correspond à l'équivalence.

$$G = k \times \gamma = k \times \left([\text{K}^+]_{\text{initial}} \times \lambda_{\text{K}^+} + [\text{Ba}^{2+}]_{\text{excès}} \times \lambda_{\text{Ba}^{2+}} + [\text{Cl}^-]_{\text{ajouté}} \times \lambda_{\text{Cl}^-} \right)$$

Le graphe ci-contre représente l'évolution de la conductance au cours du dosage. On observe une brusque rupture de pente autour de l'équivalence permettant de repérer v_{eq} de manière classique à l'intersection des deux segments de droite.

De manière générale, les dosages par précipitation peuvent facilement être suivis par conductimétrie, puisqu'il se forme une espèce solide ne participant pas à la grandeur mesurée jusqu'à l'équivalence ; après l'équivalence, on ajoute des ions en excès influant sur la conductance mesurée.

Il faut suivre les précautions habituelles en s'affranchissant des problèmes de dilution pour obtenir des portions de droites comme dans l'exemple cité, où la solution titrante est 10 fois plus concentrée que la solution titrée.



ÉNONCÉS

Exercice 1 Produit de solubilité (d'après CAPES 1985)

On considère l'orthophosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

1. Exprimer le produit de solubilité K_s en fonction des concentrations en solution aqueuse des ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} .

2. Exprimer la solubilité s en fonction des mêmes concentrations.

3. Calculer s .

On donne $K_s = 10^{-26}$ à 25°C .

Exercice 2 Dosages des ions chlorure (d'après agrégation physique 1997)

1. Calculer, à 298 K , la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau pure, puis dans une solution de chlorure de sodium de concentration $0,1\text{ mol.L}^{-1}$.

2. Indiquer le principe (réactifs, indicateurs, méthode) des dosages de l'ion chlorure :

a. par la méthode de Mohr ;

b. par la méthode de Charpentier Volhard.

Données : Produit de solubilité de AgCl à 298 K : $K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Exercice 3 Hydroxyde de magnésium (d'après CAPES 1986)

À 25°C , on modifie le pH d'une solution aqueuse de $10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure de magnésium, la variation de volume étant négligeable. À partir de $\text{pH} = 9,5$ on observe la formation d'un précipité.

Quel est ce précipité et quel en est le produit de solubilité ?

On rappelle que le produit ionique de l'eau à 25°C est égal à $K_e = 10^{-14}$.

Exercice 4 Précipitation et pH (d'après CAPES 1983)

Par barbotage, on maintient saturée une solution de sulfure d'hydrogène ; la concentration en sulfure d'hydrogène $[\text{H}_2\text{S}]$ reste alors constante et égale à $10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$. À l'aide de solutions tampons, on peut faire varier, si nécessaire, le pH de la solution. Cette solution contient également des ions Ni^{2+} et des ions Zn^{2+} tous deux à la concentration de $10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$.

Entre quelles valeurs limites doit être maintenu le pH de la solution pour que plus de 99 % des ions Ni^{2+} soient précipités sans que le sulfure de zinc ne précipite ? Calculer la concentration des ions Ni^{2+} lorsque le sulfure de zinc commence à précipiter.

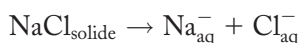
Données des constantes d'acidité : $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ $K_{a1} = 10^{-7}$; $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ $K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-13}$.
 K_s des sulfures : $K_s(\text{NiS}) : 10^{-24,0}$; $K'_s(\text{ZnS}) : 2,5 \cdot 10^{-22}$

Exercice 5 Chlorure de sodium en solution aqueuse (d'après CAPES 1997)

1. Indiquer parmi les valeurs suivantes : 3,6 ; 36 ; 360 ; 3600 grammes de sel pour 1000 grammes d'eau, celle qui correspond à la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau à 25 °C.

La masse volumique de la solution aqueuse saturée de chlorure de sodium a pour valeur $1200 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Calculer les concentrations des ions Na^+_{aq} et Cl^-_{aq} dans une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium.

2. À partir des données thermodynamiques, calculer la valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ pour la réaction :



En déduire la valeur du produit de solubilité du chlorure de sodium dans l'eau à 25 °C.

3. La valeur de la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau permet-elle d'accéder à celle du produit de solubilité ? Justifier votre réponse.

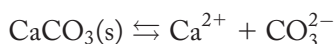
4. Décrire un test simple caractéristique des ions chlorure en solution aqueuse.

Données

Composé	$\text{NaCl}_{\text{solide}}$	Na^+_{aq}	Cl^-_{aq}
Enthalpie standard de formation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-411,0	-239,7	-167,5
Entropie standard ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	72,38	60,25	55,10

Exercice 6 Précipitation et température (d'après CAPES 1993)

On donne l'enthalpie standard $\Delta_r H^0 = -13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (à 298 K) de la réaction de dissolution du carbonate de calcium :



En déduire le $\text{p}K_s$ du carbonate de calcium à la température $T = 358 \text{ K}$ ($\theta = 85^\circ \text{C}$).

On supposera que $\Delta_r H^0$ est constant sur l'intervalle de température considéré.

Peut-on affirmer que l'importance des dépôts calcaires dépend beaucoup de la température ?

Données : produit de solubilité de CaCO_3 à 298 K : $K_s = 10^{-8,4}$

Exercice 7 Dosage conductimétrique (d'après agrégation interne 1994)

On donne à 25 °C :

– les conductivités molaires limites d'ions notées λ° , exprimées en $\text{m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$:

H_3O^+	$350 \cdot 10^{-4}$
Na^+	$50 \cdot 10^{-4}$
Cl^-	$76 \cdot 10^{-4}$
OH^-	$198 \cdot 10^{-4}$
SO_4^{2-}	$160 \cdot 10^{-4}$
Ba^{2+}	$128 \cdot 10^{-4}$

On rappelle que la conductivité molaire limite d'un ion de charge z est égale à z fois la conductivité équivalente limite de cet ion ;

– le produit de solubilité $K_s(\text{BaSO}_4) = 10^{-10}$

L'étude suivante est réalisée à 25 °C.

Dosage théorique des ions sulfate SO_4^{2-} par les ions baryum Ba^{2+} .

1. Écrire l'équation de la réaction servant de support au dosage.
2. Calculer la conductivité de la solution de sulfate de sodium de concentration $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, celle de la solution après ajout du volume équivalent de chlorure de baryum de concentration $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et celle de la solution après ajout d'un volume double de celui de l'équivalence (on négligera la variation de volume au cours du dosage).
3. Tracer l'allure de la variation de la conductivité de la solution en fonction du volume de chlorure de baryum ajouté.

Exercice 8 Dosage potentiométrique (d'après agrégation physique 1995)

On prendra $\frac{R \times T}{F} \times \ln x = 0,06 \times \log x$.

1. L'électrode indicatrice est une électrode d'argent. On envisage d'utiliser une électrode au calomel saturée (ECS) comme électrode de référence.
 - À l'aide d'un schéma sommaire, indiquer les éléments constitutifs de cette électrode de référence.
 - Quelle précaution convient-il de prendre pour utiliser une telle électrode pour le dosage des chlorures ?
2. On note E° le potentiel standard du couple Ag^+/Ag et K_{s1} le produit de solubilité du chlorure d'argent. Exprimer le potentiel E de l'électrode d'argent en fonction de E° , de

K_{s1} et de la concentration $[Cl^-]$ en chlorure lorsque la solution est au contact de AgCl solide.

3. À un volume V_{Cl} d'une solution de chlorure de concentration C_{Cl} , on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent de concentration C_{Ag} , et on suit les variations du potentiel E de l'électrode d'argent en fonction du volume V_{Ag} de solution ajoutée.

- Donner l'expression de E en fonction V_{Ag} avant l'équivalence et après l'équivalence.
- Calculer le potentiel à l'équivalence.
- Tracer l'allure de la courbe de dosage potentiométrique.

4. Lors du dosage d'une solution de chlorure de volume $V_{Cl} = 20 \text{ cm}^3$ par une solution d'argent de concentration $C_{Ag} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, l'équivalence a été obtenue pour $V_{Ag} = 15 \text{ cm}^3$ et on a relevé les valeurs de potentiel suivantes :

$E_1 = 0,04 \text{ V/ECS}$ pour un volume d'argent $V_{Ag} = 3 \text{ cm}^3$

$E_2 = 0,46 \text{ V/ECS}$ pour un volume d'argent $V_{Ag} = 30 \text{ cm}^3$

- Sachant que le potentiel de l'ECS est $+ 0,25 \text{ V}$ par rapport à l'électrode normale à hydrogène, en déduire la valeur de la concentration C_{Cl} de la solution de chlorure ainsi que celles du potentiel E° et du produit de solubilité K_{s1} auxquelles conduisent ces résultats.
- Quelle aurait été l'allure de la courbe de titrage potentiométrique si l'on avait dosé par cette méthode un mélange de chlorure, bromure et iodure ?

Exercice 9 Hydroxydes métalliques (d'après agrégation interne 2001)

L'addition de soude dans une solution contenant des ions Al^{3+} conduit à la formation d'un gel d'hydroxyde correspondant à l'espèce précipité $Al(OH)_3$.

1. Montrer que cette espèce est amphotère en écrivant les équations-bilans correspondantes.

2. Donner l'expression de la solubilité s de $Al(OH)_3$ en fonction du pH et des constantes K_{s1} , β_4 et K_e définies dans les données.

3. Ce gel « vieillit » pour conduire à de l'alumine hydratée que l'on notera simplement Al_2O_3 . Donner l'équation bilan de cette transformation.

4. Soit une solution acide (pH = 0) d'ions Al^{3+} à la concentration $C = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. On augmente progressivement le pH de cette solution par addition d'une solution concentrée de soude (on négligera la dilution).

Déterminer l'intervalle de pH pour lequel le précipité $Al(OH)_3$ est présent.

5. L'aluminium est produit par électrolyse de l'alumine que l'on retrouve notamment dans les bauxites (mélange essentiellement de Fe_2O_3 et Al_2O_3). Pour extraire l'alumine, on attaque la bauxite par une solution aqueuse de soude concentrée. En solution aqueuse, les oxydes du fer et de l'aluminium passent à l'état d'hydroxyde dont on étudie la solubilité s en fonction du pH.

- a. Tracer sur un même graphe les courbes $\log s = f(\text{pH})$ pour $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$. On utilisera les résultats de la question 2.
- b. Dédurre de cette étude l'intérêt de l'attaque de la bauxite par la soude très concentrée.
- Données :** Produits de solubilité : $\text{Al}(\text{OH})_3$ $K_{s1} = 10^{-34}$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $K_{s2} = 10^{-38}$
 Constante de formation globale du complexe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$: $\beta_4 = 2 \cdot 10^{33}$
 Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Exercice 10 Dosage pH-métrique (d'après agrégation interne 1995)

Soit une solution contenant, par litre, 0,01 mole d'acide sulfurique (considéré comme un diacide fort) et 0,01 mole de sulfate d'aluminium (composé totalement soluble). On en prend 100 mL dans lesquels on verse de la soude de concentration $a_0 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Décrire brièvement les électrodes qui permettent de suivre l'évolution du pH.
2. La courbe expérimentale $\text{pH} = f(v_b)$, avec v_b = volume de soude versée, est représentée sur la figure ci-contre.

a. Interpréter qualitativement les différentes portions de courbe en précisant les réactions éventuelles correspondant à chacune d'elles.

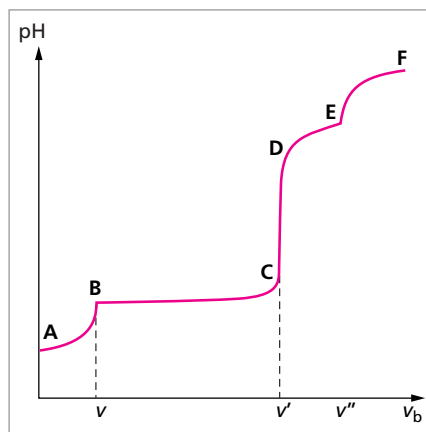
b. Qu'observe-t-on d'une part au point B, d'autre part au point E ?

3. Calculer les valeurs de v , v' et v'' .

4. Calculer les pH des points A ($v = 0$), B, E.

5. Montrer que le pH ne peut rester rigoureusement constant sur BC. Calculer sa valeur pour un volume versé égal à $(v' - v/2)$.

Données : produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$
 produit de solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$ $K_s = 10^{-33}$
 constante de stabilité de l'ion complexe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (formé à partir de Al^{3+} et de 4OH^-) $\beta = 10^{35}$



Exercice 11 Casse ferrique (d'après CAPES 1996)

Une annexe apporte des éléments permettant une meilleure compréhension du sujet et parfois des réponses aux questions posées. La lecture de ce texte, qui dans une première approche peut être rapide, est donc conseillée.

1. Quelles sont les causes d'oxydation de l'ion Fe^{2+} dans le vin ?
2. Quelles sont les associations de composés risquant de provoquer l'apparition du trouble de la casse ferrique ?
3. Le tableau suivant présente une liste de traitement possible de la casse ferrique :

Traitement diminuant la teneur en fer	– hexacyanoferrate (II) de potassium – échangeur d'ions
Traitement antioxydant	acide ascorbique
Traitement solubilisant	acide citrique

Justifier et commenter *succinctement* les différentes méthodes utilisées.

4. Pour étudier le traitement par l'hexacyanoferrate (II) de potassium, on réalise une solution modèle de vin. Elle est constituée par une solution aqueuse, ayant une teneur en fer de 30 mg.L^{-1} et en phosphate de 245 mg.L^{-1} . Le pH de la solution est fixé à 3,4.

a. Donner l'expression de la solubilité du phosphate ferrique dans une solution aqueuse de $\text{pH} = 3,4$.

b. Quels sont les facteurs qui peuvent modifier la solubilité de ce sel ?

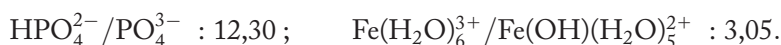
c. On suppose que tous les ions Fe^{2+} sont oxydés en Fe^{3+} . Y a-t-il précipitation de phosphate ferrique ? Justifier la réponse.

d. On peut diminuer la teneur en fer (III) en ajoutant de l'hexacyanoferrate (II) de potassium : il se forme un précipité bleu de formule : $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Écrire l'équation-bilan de cette réaction de précipitation. Donner la valeur de sa constante d'équilibre ; conclure.

Quelle masse d'hexacyanoferrate (II) de potassium faut-il ajouter pour prévenir tout risque de casse blanche pour 1 litre de solution ?

Données : valeurs des pK_a de couples acido-basiques dans l'eau à 298 K :



Valeur du logarithme de la constante globale β pour le complexe :

$$\log \beta(\text{FeCit}) = 11,7 \quad (\text{Cit}^{3-} : \text{ion citrate}).$$

Valeurs des cologarithmes des produits de solubilité ($\text{pK}_s = -\log K_s$) :

$$\text{pK}_s(\text{FePO}_4) = 21,9 ; \quad \text{pK}_s(\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3) = 40,5$$

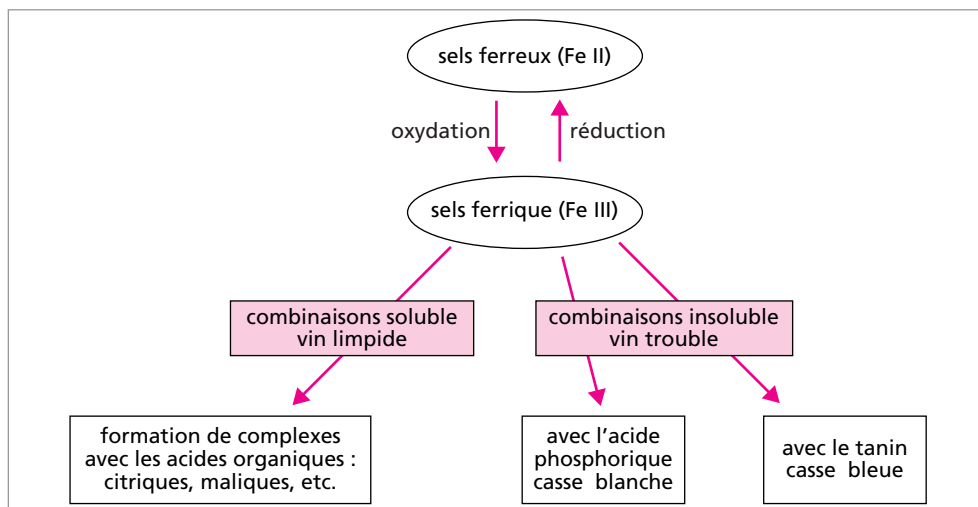
Masses molaires atomiques (en g.mol^{-1}) :

$$\text{P} = 31 \quad \text{O} = 16 \quad \text{C} = 12 \quad \text{N} = 14 \quad \text{Fe} = 56 \quad \text{K} = 39,1$$

Annexe : les altérations du vin sont les suivantes :

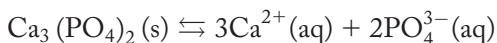
- les piqûres ...
- la tourne ...
- les casses qui ne sont pas toujours d'origine microbienne et qui conduisent à des modifications profondes de la couleur et de la limpidité du vin (casse ferrique, casse cuivrique, casse oxydasique ...). Par exemple, la casse ferrique correspond à la précipitation de certains sels ferriques, les sels ferreux étant tous solubles. Sont insolubles : le phosphate ferrique colloïdal, sel blanchâtre qui conduit à la « casse blanche », les complexes avec les

polyphénols ou les anthocyanes qui engendrent la « casse bleue ». La figure ci-dessous résume le mécanisme de la casse ferrique.



SOLUTIONS

- 1** 1. La réaction de dissociation de l'orthophosphate de calcium s'écrit :



La constante d'équilibre de cette réaction, appelée produit de solubilité, a pour expression :

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 \times [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

2. Si l'on dissout un excès d'orthophosphate de calcium, on obtient une solution saturée selon l'équilibre :

	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$	\rightleftharpoons	$3\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	$+$	$2\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$
concentration :	(excès)		$3s$		$2s$

s , la solubilité, étant la quantité maximale de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ que l'on peut dissoudre par litre de solution :

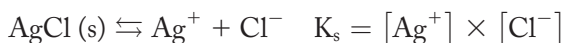
$$s = \frac{1}{3} [\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{PO}_4^{3-}]$$

3. Connaissant K_s on en déduit s :

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 \times [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3s)^3 \times (2s)^2 = 108 \times s^5$$

$$s = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-26}}{108}} = 2,47 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

- 2** 1. La réaction de dissociation du chlorure d'argent s'écrit :



– Si l'on introduit un excès de chlorure d'argent dans l'eau, on peut effectuer le bilan :

	AgCl	\rightleftharpoons	Ag^+	Cl^-
Concentrations à l'équilibre	(excès)		s	s

Les ions argent et chlorure ne proviennent que de la dissociation du chlorure d'argent, et la solution étant saturée, leurs concentrations sont égales à la solubilité :

$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = s^2$$

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

– Si l'on introduit cet excès dans une solution contenant déjà du chlorure de sodium, sel soluble, à la concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, le bilan s'écrit :

	AgCl	\rightleftharpoons	Ag^+	Cl^-
Concentrations à l'équilibre	(excès)		s	$0,1 + s$

Les ions chlorure sont communs aux deux solides ; leur concentration n'est plus égale à la solubilité du chlorure d'argent.

Calcul de la solubilité avec le K_s :

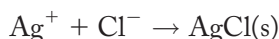
$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = s' \times (0,1 + s')$$

La solubilité étant plus faible que dans l'eau pure (principe de Le Châtelier), on simplifie le calcul en considérant que les ions chlorure proviennent en grande majorité du chlorure de sodium (hypothèse : $s' \ll 0,1$) :

$$K_s \approx s' \times 0,1 \quad \Leftrightarrow \quad s' \approx \frac{K_s}{0,1} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

L'hypothèse simplificatrice est largement validée.

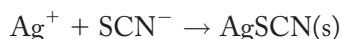
2.a. C'est une méthode de **dosage direct** des ions chlorure dans une solution par réaction avec les ions argent d'une solution titrante. La réaction de dosage est donc :



Il se forme un précipité blanc. On repère la fin du dosage en ajoutant dans la solution des ions chromate CrO_4^{2-} . Ils forment également un précipité (rouge brique) en présence d'ions Ag^+ . Comme ce précipité est plus soluble que le chlorure d'argent, il n'apparaît que lorsque tous les ions chlorure ont précipité.

L'apparition d'une couleur rouge persistante indique la fin du dosage.

b. Le dosage des ions chlorure par la méthode de Charpentier Volhard est un **dosage en retour** des ions chlorure. On précipite tous les ions chlorure à doser dans une prise d'essai par un **excès connu** d'ions argent. On dose cet excès d'ions argent par une solution de thiocyanate étalon. Il se forme un précipité également blanc de AgSCN . La réaction de dosage est :

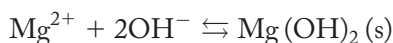


On repère la fin du dosage en ajoutant à la solution quelques gouttes d'une solution contenant des ions fer (III). Quand tous les ions argent ont précipité, les ions thiocyanate en excès réagissent avec les ions fer (III) et forment un complexe rouge caractéristique :



L'apparition de la couleur rouge persistante indique la fin du dosage. En connaissant la quantité initiale d'ions argent introduite et la quantité en excès, on peut en déduire la quantité ayant réagi avec les ions chlorure, et par suite la concentration en ions chlorure dans la prise d'essai.

3 Le précipité formé est un hydroxyde de magnésium, selon la réaction :



Pour que ce précipité apparaisse, il faut que les concentrations vérifient la condition de précipitation :

$$[\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = K_s$$

L'augmentation progressive du pH, et par suite celle de la concentration en ions hydroxyde permet d'atteindre cette condition d'apparition. On peut alors calculer la valeur du K_s de l'hydroxyde de magnésium.

En utilisant le produit ionique de l'eau, il vient :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH}-14} \text{ à } 25^\circ \text{C}$$

soit

$$K_s = 10^{-2} \times (10^{\text{pH}-14})^2 = 10^{-2} \times (10^{9,5-14})^2 = 10^{-11}.$$

4 Les produits de solubilité indiquent que le sulfure de nickel est moins soluble que le sulfure de zinc, $K_s(\text{NiS}) < K_s(\text{ZnS})$. Il se forme pour une plus faible concentration en ions sulfure. Comme l'anion sulfure S^{2-} a des propriétés basiques (c'est une base faible), les solubilités des deux précipités dépendent du pH. Quand le pH augmente, la concentration en ions sulfure augmente et les conditions d'apparition des précipités peuvent être atteintes. Le précipité le moins soluble NiS apparaîtra le premier.

Pour établir la relation entre la concentration en ions sulfure et le pH, on écrit :

$$K_{a1} = \frac{[\text{HS}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}] \times [\text{H}^+]}{[\text{HS}^-]}$$

soit

$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}] \times [\text{H}^+]^2}{[\text{HS}_2]} \quad \text{et} \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Dans les conditions particulières de l'exercice, la concentration en acide sulfhydrique H_2S est maintenue constante à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ au final :

$$[\text{S}^{2-}] = K_{a1} \times K_{a2} \times \frac{[\text{HS}_2]}{[\text{H}^+]^2} = 10^{-7} \times 1,3 \cdot 10^{-13} \times \frac{10^{-1}}{10^{-2\text{pH}}} = 1,3 \cdot 10^{-21+2\text{pH}}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-21+2\text{pH}} \quad (1)$$

La condition de formation du précipité de sulfure de nickel est :

$$[\text{Ni}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}] = K_s(\text{NiS}) \quad (2)$$

La condition de non formation du précipité de sulfure de zinc s'écrit :

$$[\text{Zn}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}] < K'_s(\text{ZnS}) \quad (3)$$

On veut que les ions nickel soient précipités à plus de 99 %. La concentration en ion nickel restant en solution est donc :

$$[\text{Ni}^{2+}] < 1 \% [\text{Ni}^{2+}]_0 \quad [\text{Ni}^{2+}] < 10^{-5}$$

d'après les relations (1) et (2) :

$$\begin{aligned} \frac{K_s(\text{NiS})}{[\text{S}^{2-}]} < 10^{-5} &\Rightarrow [\text{S}^{2-}] > \frac{K_s(\text{NiS})}{10^{-5}} \\ \Rightarrow 1,3 \cdot 10^{-21+2\text{pH}} > \frac{10^{-24}}{10^{-5}} &\Rightarrow \boxed{\text{pH} > 0,94} \end{aligned}$$

En revanche, le sulfure de zinc ne doit pas encore apparaître. D'après la relation (3) :

$$\begin{aligned} [\text{Zn}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}] < K'_s(\text{ZnS}) &\Rightarrow [\text{S}^{2-}] < \frac{K'_s(\text{ZnS})}{[\text{Zn}^{2+}]_0} \\ \Rightarrow 1,3 \cdot 10^{-21+2\text{pH}} < \frac{2,5 \cdot 10^{-22}}{10^{-3}} &\Rightarrow \boxed{\text{pH} < 1,14} \end{aligned}$$

Le domaine du pH de la solution pour que plus de 99 % des ions Ni^{2+} soient précipités sans que le sulfure de zinc ne précipite est tel que : $0,94 < \text{pH} < 1,14$

Le précipité de sulfure de zinc apparaît à un pH de 1,14. La concentration en ions Ni^{2+} est alors :

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{K_s(\text{NiS})}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{10^{-24}}{1,3 \cdot 10^{-21+2 \times 1,14}} = 4,04 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

5 1. La solubilité du chlorure de sodium à 25 °C est de 360 grammes pour 1 000 grammes d'eau.

Donc une solution saturée contenant 360 g de NaCl a une masse totale, sel + eau, de 1 360 g.

La masse d'un litre de solution saturée de NaCl est :

$$m_{\text{sol. sat.}} = \rho_{\text{sol. sat.}} \times v_{\text{sol. sat.}} = 1\,200 \times 10^{-3} = 1,2 \text{ kg}$$

elle contient une masse de NaCl :

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{360 \times 1\,200}{1\,360} = 317,6 \text{ g}$$

soit une quantité de matière :

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{317,6}{23 + 35,5} = 5,43 \text{ mol}$$

C'est la concentration en ions sodium et chlorure :

$$[\text{Na}^+_{\text{aq}}] = [\text{Cl}^-_{\text{aq}}] = 5,43 \text{ mol.L}^{-1}$$

2. L'enthalpie libre standard de la réaction de dissociation de NaCl est liée à l'enthalpie standard de réaction et à la variation d'entropie standard selon :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0$$

Les données thermodynamiques permettent de calculer :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= \Delta_f H^0 (\text{Na}_{\text{aq}}^+) + \Delta_f H^0 (\text{Cl}_{\text{aq}}^-) - \Delta_f H^0 (\text{NaCl}_{\text{solide}}) \\ &= -239,7 - 167,5 - (-411,0) = 3,8 \text{ kJ.mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S^0 &= S^0 (\text{Na}_{\text{aq}}^+) + S^0 (\text{Cl}_{\text{aq}}^-) - S^0 (\text{NaCl}_{\text{solide}}) \\ &= 60,25 + 55,10 - (72,38) = 42,97 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

et finalement $\Delta_r G^0 = 3,8 - 298 \times (42,97 \cdot 10^{-3}) = -9,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_r G_{298 \text{ K}}^0 = -9,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On en déduit la valeur de la constante d'équilibre de dissociation, appelé produit de solubilité K_s :

$$\Delta_r G^0 = -R \times T \times \ln K_s \Rightarrow K_s = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{R \times T}}$$

À 298 K,

$$K_s (298 \text{ K}) = e^{-\frac{-9,0 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}} = 37,8 \quad K_s (298 \text{ K}) = 37,8$$

3. L'expression de la constante d'équilibre est :

$$K_s = \frac{a_{\text{Na}_{\text{aq}}^+} \times a_{\text{Cl}_{\text{aq}}^-}}{a_{\text{NaCl}}} = \frac{\frac{\gamma_{\text{Na}_{\text{aq}}^+} \times C_{\text{Na}_{\text{aq}}^+}}{C^0} \times \frac{\gamma_{\text{Cl}_{\text{aq}}^-} \times C_{\text{Cl}_{\text{aq}}^-}}{C^0}}{1}$$

$\gamma_{\text{Na}_{\text{aq}}^+}$ et $\gamma_{\text{Cl}_{\text{aq}}^-}$ étant les coefficients d'activités des ions sodium et chlorure en solution. Comme les concentrations de ces deux espèces sont grandes, on est loin du cas d'une solution idéale. Les coefficients d'activité sont inférieurs à 1. On ne peut pas assimiler activité et concentration dans l'expression du K_s . Il est impossible de calculer sa valeur sans connaître celles des coefficients d'activités.

4. Les ions chlorure donnent un précipité blanc en présence d'ion argent. On peut donc mettre en évidence la présence d'ions chlorure dans une solution par ajout de quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent. Il se forme un précipité blanc de chlorure d'argent qui noircit à la lumière.

6 Connaissant la constante d'équilibre de dissolution à 298 K, on peut appliquer la loi de Van't Hoff pour déterminer sa valeur à une autre température :

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{R \times T^2}$$

D'après l'énoncé, on peut supposer $\Delta_r H^0$ constant sur l'intervalle de température considéré. On utilise la forme intégrée de la loi de Van't Hoff :

$$\ln K_s(T_2) - \ln K_s(T_1) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

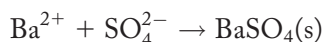
avec $T_1 = 298 \text{ K}$; $K_s(T_1) = 10^{-8,4}$; $T_2 = 358 \text{ K}$ et $\Delta_r H^0 = -13 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\text{A.N. } K_s(358 \text{ K}) = K_s(298 \text{ K}) \times \exp \left[\frac{-13.10^3}{8,314} \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{358} \right) \right] = 1,65.10^{-9} \text{ et}$$

$$pK_s = 8,78 \text{ à } 358 \text{ K}$$

On trouve que le produit de solubilité est plus faible à 85°C qu'à 25°C . Le carbonate de calcium est donc de moins en moins soluble quand la température augmente. Les dépôts calcaires sont par conséquent plus importants quand la température croît.

7 1. La réaction de dosage est :



2. La conductivité d'une solution électrolytique est donnée par la formule :

$$\gamma = \sum c_i \times \lambda_i$$

avec c_i la concentration de l'ion i et λ_i la conductivité ionique molaire de l'ion.

On supposera que nos solutions sont idéales et l'on assimilera λ_i à la conductivité ionique molaire limite λ_i° .

On réalise le dosage d'un volume V_i d'une solution de sulfate de sodium de concentration C par une solution de chlorure de baryum de concentration C' . La solution titrante étant 50 fois plus concentrée, on négligera la variation de volume au cours du dosage.

– Conductivité de la solution de sulfate de sodium de concentration $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$:

$$\gamma_0 = [\text{Na}^+] \times \lambda_{\text{Na}^+} + [\text{SO}_4^{2-}] \times \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = 2 \times C \times \lambda_{\text{Na}^+} + C \times \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$\gamma_0 = 2 \times 0,01.10^3 \times 50.10^{-4} + 0,01.10^3 \times 160.10^{-4} = 0,26 \text{ S.m}^{-1}$$

$$\gamma_0 = 0,26 \text{ S.m}^{-1}$$

– Conductivité de la solution à l'équivalence : à l'équivalence on a introduit les réactifs en quantités stœchiométriques :

$$n_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = C \times V_i = C' \times V'_{\text{eq}} = n_{\text{Ba}^{2+}}^{\text{eq}} \quad \text{et} \quad n_{\text{Na}^+}^0 = 2 \times C \times V_i = n_{\text{Cl}^-}^{\text{eq}}$$

Le bilan de la réaction de dosage, en tenant compte des espèces spectatrices (en italique et en couleur) puisqu'elles participent à la mesure de la conductivité s'écrit :

	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Na}^+ + \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{BaSO}_4(\text{s}) + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$				
espèces introduites	$C \times V_i$	$2 \times C \times V_i$	$C \times V_i$	$2 \times C \times V_i$	-
restant après réaction	-	$2 \times C \times V_i$	-	$2 \times C \times V_i$	$C \times V_i$

espèces spectatrices

espèces
spectatrices

À l'équivalence, les espèces majoritaires en solution sont Na^+ et Cl^- de concentrations

$$[\text{Na}^+]_{\text{éq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = \frac{2 \times C \times V_i}{V_i} = 2 \times C$$

et la conductivité

$$\gamma_{\text{éq}} = [\text{Na}^+] \times \lambda_{\text{Na}^+} + [\text{Cl}^-] \times \lambda_{\text{Cl}^-} = 2 \times C \times \lambda_{\text{Na}^+} + 2 \times C \times \lambda_{\text{Cl}^-}$$

$$\gamma_{\text{éq}} = 2 \times 0,01 \cdot 10^3 \times (50 \cdot 10^{-4} + 76 \cdot 10^{-4}) = 0,252 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{éq}} = 0,252 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

– Conductivité de la solution au double de l'équivalence. Le bilan de matière s'écrit :

	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Na}^+ + \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{BaSO}_4(\text{s}) + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$				
espèces introduites	$C \times V_i$	$2 \times C \times V_i$	$2 \times C \times V_i$	$4 \times C \times V_i$	–
restant après réaction	–	$2 \times C \times V_i$	$C \times V_i$	$4 \times C \times V_i$	$C \times V_i$

espèces spectatrices

espèces
spectatrices

Au double de l'équivalence, les espèces majoritaires en solution sont Na^+ , Cl^- et Ba^{2+}

La conductivité vaut :

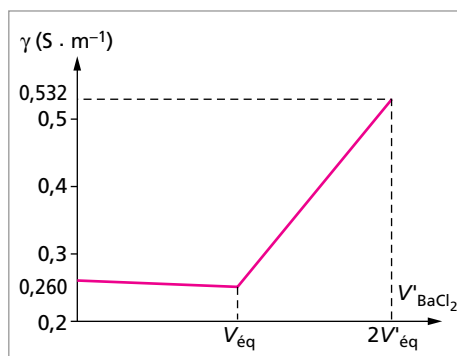
$$\gamma_{2\text{éq}} = [\text{Na}^+] \times \lambda_{\text{Na}^+} + [\text{Cl}^-] \times \lambda_{\text{Cl}^-} + [\text{Ba}^{2+}] \times \lambda_{\text{Ba}^{2+}}$$

$$\gamma_{2\text{éq}} = 2 \times C \times \lambda_{\text{Na}^+} + 4 \times C \times \lambda_{\text{Cl}^-} + C \times \lambda_{\text{Ba}^{2+}}$$

$$\gamma_{2\text{éq}} = 0,01 \cdot 10^3 \times (2 \times 50 \cdot 10^{-4} + 4 \times 76 \cdot 10^{-4} + 128 \cdot 10^{-4}) = 0,532 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\gamma_{2\text{éq}} = 0,532 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

3. En s'aidant des valeurs calculées de conductivité, on peut tracer la courbe $\gamma = f(V')$ au cours du dosage. On obtient la figure ci-contre.



- 8** 1. L'électrode au calomel est une électrode redox de 2^e espèce. Elle est constituée de mercure en contact avec un sel peu soluble de mercure, le chlorure de mercure Hg_2Cl_2 (le calomel), le tout plongé dans une solution de chlorure de potassium.

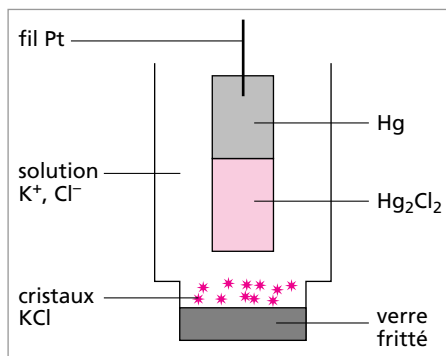
Son écriture symbolique est : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-, \text{K}^+$

Son potentiel est donnée par la loi de Nernst : $E = E_{\text{HgCl}_2/\text{Hg}}^0 + 0,03 \times \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$

Dans l'électrode au calomel saturée (ci-contre), la solution de remplissage est une solution de chlorure de potassium saturée, donc $[\text{Cl}^-] = \text{cte}$ et le potentiel de l'électrode est fixée à la valeur de 0,25 V à 25 °C.

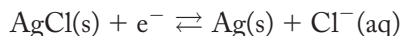
L'électrode au calomel contient des ions chlorure. Ces ions réagissent avec les ions argent en formant un précipité blanc de AgCl . Si on utilise une telle électrode dans le dosage potentiométrique d'une solution contenant des ions argent, il ne faut pas la plonger directement dans la solution.

En effet, le fritté de l'électrode, étant imbibé de la solution de KCl , risque de dégorger dans la solution étudiée. On verrait apparaître un précipité blanc, et la solution à doser serait souillée, donc le dosage faussé. De plus, il se forme du précipité dans le fritté qui, à terme, va se boucher. Ce n'est bon ni pour la solution, ni pour l'électrode.



On utilise une allonge séparatrice contenant un électrolyte ne réagissant ni avec la solution contenue dans le bécher, ni avec celle contenue dans l'électrode au calomel. Ce sera le plus souvent une solution de nitrate de potassium. On plonge l'électrode au calomel dans l'allonge qui est elle-même plongée dans la solution à étudier. On peut ainsi mesurer une différence de potentiel, la chaîne électrochimique étant fermée, et on évite la formation du précipité indésirable, car il faut que les ions argent et chlorure diffusent à travers toute l'allonge avant de se rencontrer.

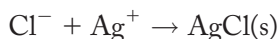
2. L'électrode d'argent en contact avec du chlorure d'argent et plongeant dans une solution contenant des ions chlorure constitue une électrode rédox de 2^e espèce. Le couple rédox mis en jeu est :



Le potentiel est donné par la relation de Nernst :

$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 + 0,06 \times \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \times \log K_{\text{s1}} - 0,06 \times \log [\text{Cl}^-]$$

3. Réaction de dosage :



– Avant l'équivalence, il reste des ions Cl^- dans la solution tels que :

$$[\text{Cl}^-]_{\text{restant}} = \frac{n_{\text{Cl}^-}^{\text{initial}} - n_{\text{Ag}^+}^{\text{ajouté}}}{V_{\text{total}}} = \frac{C_{\text{Cl}} \times V_{\text{Cl}} - C_{\text{Ag}} \times V_{\text{Ag}}}{V_{\text{Cl}} + V_{\text{Ag}}}$$

Le potentiel est calculé avec la relation établie à la question précédente :

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \times \log K_{s1} - 0,06 \times \log \left(\frac{C_{\text{Cl}} \times V_{\text{Cl}} - C_{\text{Ag}} \times V_{\text{Ag}}}{V_{\text{Cl}} + V_{\text{Ag}}} \right)$$

– Après l'équivalence, il y a des ions argent en excès dans la solution tels que :

$$[\text{Ag}^+]_{\text{en excès}} = \frac{n_{\text{Ag}^+}^{\text{ajouté}} - n_{\text{Cl}^-}^{\text{initial}}}{V_{\text{total}}} = \frac{C_{\text{Ag}} \times V_{\text{Ag}} - C_{\text{Cl}} \times V_{\text{Cl}}}{V_{\text{Cl}} + V_{\text{Ag}}}$$

Le potentiel est calculé en utilisant le couple Ag^+/Ag et la loi de Nernst :

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \times \log [\text{Ag}^+] = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \times \log \left(\frac{C_{\text{Ag}} \times V_{\text{Ag}} - C_{\text{Cl}} \times V_{\text{Cl}}}{V_{\text{Cl}} + V_{\text{Ag}}} \right)$$

– À l'équivalence, les ions chlorure et les ions argent ont été introduits en quantités égales, ils réagissent et ils deviennent minoritaires. On peut calculer leurs concentrations avec le K_{s1} de AgCl :

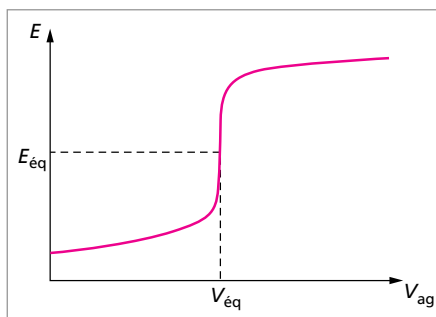
$$[\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \text{ et } K_{s1} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$$

$$\text{donc } [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = \sqrt{K_{s1}}$$

Le potentiel à l'équivalence est donné par la formule :

$$E_{\text{éq}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \times \log \sqrt{K_{s1}}$$

On obtient une courbe de dosage $E = f(V_{\text{Ag}})$ d'allure représentée ci-contre.



4. Avec le volume équivalent, on peut calculer la concentration de la solution de chlorure dosée :

à l'équivalence $n_{\text{Cl}^-}^{\text{initial}} = n_{\text{Ag}^+}^{\text{ajouté}}$

$$C_{\text{Cl}} \times V_{\text{Cl}} = C_{\text{Ag}} \times V_{\text{Ag}}^{\text{éq}} \quad C_{\text{Cl}} = \frac{C_{\text{Ag}} \times V_{\text{Ag}}^{\text{éq}}}{V_{\text{Cl}}} = \frac{0,1 \times 15}{20} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_{\text{Cl}} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

À l'aide du potentiel après l'équivalence, on peut calculer $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$. Pour $V_{\text{Ag}} = 30 \text{ cm}^3$, on a relevé une différence de potentiel $E_2 = 0,46 \text{ V/ECS}$

$$E_2 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \times \log [\text{Ag}^+] - E_{\text{ECS}}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 &= E_2 - 0,06 \times \log \frac{C_{\text{Ag}} \times (V_{\text{Ag}} - V_{\text{Ag}}^{\text{éq}})}{V_{\text{Cl}} + V_{\text{Ag}}} + E_{\text{ECS}} \\ &= 0,46 - 0,06 \times \log \frac{0,1 \times (30 - 15)}{20 + 30} + 0,25 \end{aligned}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,801 \text{ V/ENH}$$

À l'aide du potentiel relevé avant l'équivalence, on peut calculer K_{s1} . Pour $V_{Ag} = 3 \text{ cm}^3$, $E_1 = 0,04 \text{ V/ECS}$

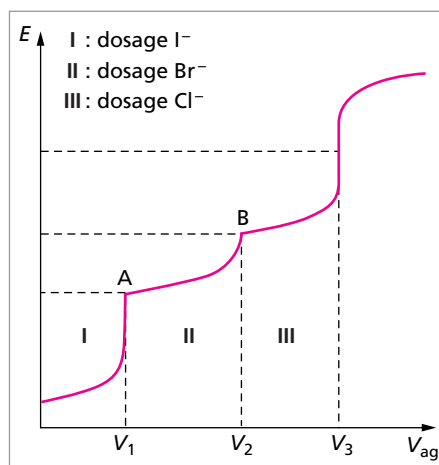
$$E_1 = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \times \log K_{s1} - 0,06 \times \log [Cl^-] - E_{ECS}$$

$$\log K_{s1} = \frac{1}{0,06} \times (E_1 - E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \times \log [Cl^-] + E_{ECS})$$

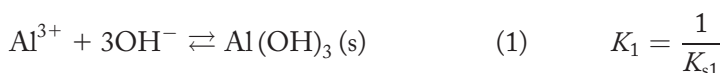
$$\log K_{s1} = \frac{1}{0,06} \times \left(0,04 - 0,801 + 0,06 \times \log \frac{20 \times 7,5 \cdot 10^{-2} - 3 \times 0,1}{20 + 3} + 0,25 \right) = -9,80$$

$$K_{s1} = 1,59 \cdot 10^{-10}$$

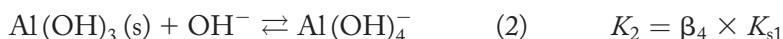
Lors du dosage d'un mélange de chlorure, bromure et iodure, on observe trois sauts de potentiels distincts permettant de repérer les trois volumes équivalents et les concentrations des trois halogénures. On dose successivement les ions iodure, bromure et chlorure, dans l'ordre inverse des pK_s ($pK_s(AgI) = 16$, $pK_s(AgBr) = 12$ et $pK_s(AgCl) = 10$ environ). La courbe (ci-contre) présente deux points anguleux aux deux premières équivalences dus à l'apparition de $AgBr$ et de $AgCl$ solides.



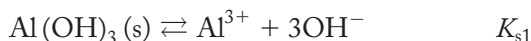
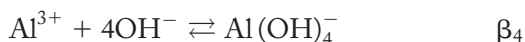
9 1. L'addition de soude conduit à la formation de l'hydroxyde d'aluminium selon l'équilibre :



Si l'on poursuit l'ajout de soude, il se forme le complexe :



l'équilibre (2) étant la combinaison des deux équilibres :



Un tel hydroxyde pouvant se redissoudre dans un excès de soude est appelé amphotère.

2. La dissolution de l'hydroxyde d'aluminium entraîne l'existence en solution de deux espèces contenant de l'aluminium : l'ion Al^{3+} et le complexe $Al(OH)_4^-$.

La solubilité est égale à la somme de leur concentration : $s = [Al^{3+}] + [Al(OH)_4^-]$

Avec les deux équilibres (1) et (2) mettant en jeu le précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$:

$$K_{s1} = [\text{Al}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 \quad [\text{Al}^{3+}] = \frac{K_{s1}}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{K_{s1}}{\left(\frac{K_e}{[\text{H}^+]}\right)^3} = \frac{K_{s1}}{K_e^3} \times 10^{-3\text{pH}}$$

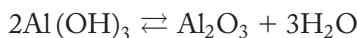
$$K_2 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-]} \quad [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \beta_4 \times K_{s1} \times [\text{OH}^-] = \beta_4 \times K_{s1} \times \frac{K_e}{[\text{H}^+]}$$

$$\beta_4 \times K_{s1} \times K_e \times 10^{\text{pH}}$$

La solubilité s'exprime

$$s = \frac{K_{s1}}{K_e^3} \times 10^{-3\text{pH}} + \beta_4 \times K_{s1} \times K_e \times 10^{\text{pH}} \quad (\text{R})$$

3. Réaction de transformation de l'hydroxyde en oxyde :



4. L'apparition de $\text{Al}(\text{OH})_3$ correspond à l'atteinte de la condition de formation du précipité :

$$K_{s1} = [\text{Al}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3$$

Comme le précipité apparaît $[\text{Al}^{3+}] \approx C = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et on en déduit :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{s1}}{C}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-34}}{10^{-6}}} = 4,64 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad \text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 4,7$$

À la disparition du précipité selon la réaction (2), on considère que tout l'aluminium est sous la forme du complexe, soit : $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] \approx C = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

Avec la constante K_2

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{K_2} = \frac{C}{\beta_4 \times K_{s1}} = \frac{10^{-6}}{2 \cdot 10^{33} \times 10^{-34}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

et $\text{pH} = 8,7$.

5.a. Solubilité de l'hydroxyde de fer (III) en fonction du pH :

avec l'équilibre $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$ de constante K_{s2} on exprime la solubilité

$$s_2 = [\text{Fe}^{3+}] = \frac{[K_{s2}]}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{10^{-38}}{(10^{-14+\text{pH}})^3} = 10^{4-3\text{pH}}$$

soit $\log s_2 = 4 - 3 \times \text{pH}$

La formule de la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium en fonction du pH a été établie précédemment à la question 2. Reprenons la relation (R) :

$$s_1 = \frac{K_{s1}}{K_e^3} \times 10^{-3\text{pH}} + \beta_4 \times K_{s1} \times K_e \times 10^{\text{pH}}$$

soit

$$s_1 = \frac{10^{-34}}{(10^{-14})^3} \times 10^{-3\text{pH}} + 2.10^{33} \times 10^{-34} \times 10^{-14} \times 10^{\text{pH}} = 10^{8-3\text{pH}} + 2.10^{-15+\text{pH}}$$

$$s_1 = 10^{8-3\text{pH}} + 10^{-14,7+\text{pH}}$$

Le premier terme correspond à la concentration en ions Al^{3+} et le deuxième à celle en ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Quelle est la valeur du pH pour laquelle les deux termes de l'expression ont des valeurs égales ?

$$10^{8-3\text{pH}} = 10^{-14,7+\text{pH}} \Rightarrow 8 - 3 \times \text{pH} = -14,7 + \text{pH} \Rightarrow \text{pH} = 5,7$$

À cette valeur de pH, $s_1 = 1,9.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\log s_1 = -8,7$

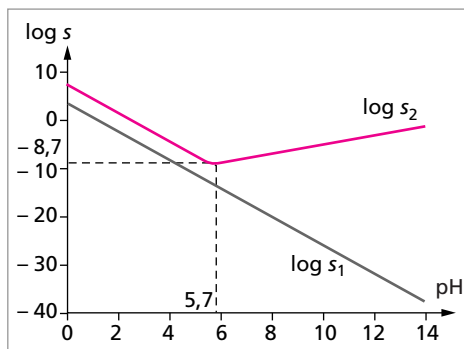
Comme les domaines d'existence des deux espèces solubles Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ sont bien distinctes, on considère en première approximation que :

– **pour $\text{pH} < 5,7$** les ions Al^{3+} prédominent et le premier terme est prépondérant dans l'expression de s_1

$$\log s_1 \approx 8 - 3 \times \text{pH}$$

– **pour $\text{pH} > 5,7$** les ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ prédominent et le second terme est prépondérant dans l'expression de s_1

$$\log s_1 \approx \text{pH} - 14,7$$



L'évolution de $\log s_1$ et $\log s_2$ en fonction du pH est tracé sur le graphique ci-dessus.

b. En milieu très basique, la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium est beaucoup plus grande que celle de l'hydroxyde de fer III, d'après le graphique précédent. Si l'on traite la bauxite (mélange Al_2O_3 et Fe_2O_3) avec de la soude concentrée, on solubilise l'alumine sous forme d'aluminate $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ mais pas l'oxyde de fer III. On sépare ainsi les deux espèces par filtration, le fer étant dans la phase solide et l'aluminium dans la phase aqueuse.

10 1. Pour suivre l'évolution du pH au cours d'un dosage potentiométrique, il faut mesurer à l'aide d'un millivoltmètre la différence de potentiel entre :

- une électrode de verre dont le potentiel est fonction du pH de la solution ;
- une électrode de référence au calomel saturé de potentiel constant.

2.a. On observe sur la courbe de dosage trois sauts de pH correspondant à l'équivalence des trois réactions susceptibles de se produire entre la soude et les espèces dosées :

– portion AB, dosage de l'acide sulfurique (considéré comme un diacide fort) selon la réaction



– portion BC, dosage des ions aluminium selon la réaction



Quand le pH est suffisant, au point B, la condition de formation du précipité est atteinte, le produit des concentrations est égal au K_s , et le solide apparaît. On enregistre sur la courbe un point anguleux (point B);

– portion CD, fin de la formation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ correspondant à la fin du dosage des ions Al^{3+} . On observe une brusque augmentation du pH;

– portion DE, réaction de formation de l'aluminate selon la réaction



avec β_4 constante de formation globale du complexe à partir de Al^{3+} et 4 OH^- ;

au point E disparaît le dernier grain de $\text{Al}(\text{OH})_3$, on enregistre sur la courbe un deuxième point anguleux;

– portion EF, augmentation du pH du à l'ajout de soude en excès.

b. Comme dit précédemment, les points B et E sont des points anguleux caractéristiques sur une courbe de dosage potentiométrique de l'apparition (point B) et de la disparition (point E) d'une phase solide, en l'occurrence l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.

3. 1^{re} équivalence, au point B, fin du dosage des ions H^+ selon la réaction (1) :

$$\begin{aligned} n_{\text{H}^+}^{\text{initial}} &= n_{\text{OH}^-}^{\text{ajouté}} \Rightarrow 2 \times C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times v_0 = C_{\text{OH}^-} \times v \\ \Rightarrow v &= \frac{2 \times 0,01 \times 100}{0,5} = 4 \text{ mL} \quad \boxed{v = 4 \text{ mL}} \end{aligned}$$

2^e équivalence, entre C et D, fin du dosage des ions Al^{3+} selon la réaction (2)

$$\begin{aligned} n_{\text{Al}^{3+}}^{\text{initial}} &= \frac{n_{\text{OH}^-}^{\text{ajouté}}}{3} \Rightarrow 2 \times C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \times v_0 = \frac{C_{\text{OH}^-} \times (v' - v)}{3} \\ \Rightarrow v' - v &= 3 \times \frac{2 \times 0,01 \times 100}{0,5} = 12 \text{ mL} \quad \boxed{v' = 16 \text{ mL}} \end{aligned}$$

3^e équivalence, au point E, correspondant à la fin de la réaction (3)

$$\begin{aligned} n_{\text{Al}(\text{OH})_3}^{\text{formé par (2)}} &= n_{\text{Al}^{3+}}^{\text{initial}} = n_{\text{OH}^-}^{\text{ajouté}} \Rightarrow 2 \times C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \times v_0 = C_{\text{OH}^-} \times (v'' - v') \\ \Rightarrow v'' - v' &= \frac{2 \times 0,01 \times 100}{0,5} = 4 \text{ mL} \quad \boxed{v'' = 20 \text{ mL}} \end{aligned}$$

4. Au point A, le pH est fixé par l'acide sulfurique présent dans le milieu. C'est un diacide fort à la concentration $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH est égal à :

$$\text{pH}_A = -\log [\text{H}^+] = -\log (2 \times 0,01) = 1,7$$

Au point B commence à se former le précipité d'hydroxyde d'aluminium. On peut calculer la concentration en ions aluminium, et en déduire le pH avec la condition de formation de $\text{Al}(\text{OH})_3$:

$$[\text{Al}^{3+}]_{\text{B}} = \frac{n_{\text{Al}^{3+}}^0}{v_{\text{solution}}} = \frac{2 \times C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \times v_0}{v_0 + v} = \frac{2 \times 0,01 \times 100}{100 + 4} = 1,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Al}^{3+}]_{\text{B}} \times [\text{OH}^-]^3 = K_s \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}]_{\text{B}}}}$$

$$= \sqrt[3]{\frac{10^{-33}}{1,92 \cdot 10^{-2}}} = 3,73 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH}_{\text{B}} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 3,6$$

Au point E disparaît le dernier grain de $\text{Al}(\text{OH})_3$, tout l'aluminium est sous forme d'ions aluminate :

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{E}} = \frac{n_{\text{Al}^{3+}}^0}{v_{\text{solution}}} = \frac{2 \times C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \times v_0}{v_0 + v''} = \frac{2 \times 0,01 \times 100}{100 + 20} = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

On calcule le pH avec la constante K_3 :

$$K_3 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{1,67 \cdot 10^{-2}}{10^2} = 1,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH}_{\text{E}} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 10,2$$

5. Sur le segment BC, on dose les ions Al^{3+} selon la réaction (2). Leur concentration diminue au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Or la condition de formation du précipité impose $[\text{Al}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 = K_s$.

Une diminution de $[\text{Al}^{3+}]$ entraîne une augmentation de $[\text{OH}^-]$, donc du pH sur le segment considéré.

11 1. Les ions Fe^{2+} contenus dans le vin sont oxydés en Fe^{3+} par le dioxygène dissous.

2. La réponse se trouve dans l'annexe et sa figure. La casse ferrique correspond à la précipitation de phosphate ferrique FePO_4 . La formation d'ions Fe^{3+} , voir question précédente, et la présence naturelle d'espèces phosphatées sont responsables de la casse ferrique.

3. Le tableau propose trois traitements. Le 1^{er} traitement a pour but de faire disparaître de la solution les ions fer (II) ou (et) (III), soit par précipitation avec les ions hexacyanoferrate (puis filtration), soit par échange par passage au travers d'un échangeur d'ions. Le 2^e traitement a pour but d'empêcher l'oxydation des ions fer (II) en ions fer (III), car ce sont ces derniers qui précipitent avec les phosphates. On emploie un antioxydant, l'acide ascorbique, qui va réduire le dioxygène dissous. Le 3^e traitement a pour but de diminuer

fortement la concentration des ions Fe^{3+} libres en les complexant avec un ligand, l'ion citrate. Le complexe ainsi formé ayant une grande constante de formation, la quantité d'ions Fe^{3+} libres est insuffisante pour former le phosphate.

4.a. À $\text{pH} = 3,4$ l'espèce phosphatée majoritaire est l'ion dihydrogénophosphate H_2PO_4^- . La solubilité peut s'exprimer :

$$\begin{aligned}s &= [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}] \\ &= [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] \approx [\text{H}_2\text{PO}_4^-]\end{aligned}$$

b. Pour modifier la solubilité, il faut :

- changer le pH de la solution ;
- changer la température, donc le K_s .

On pourrait citer également les effets d'ions communs, ou la mise en compétition avec d'autres réactions mettant en jeu les ions Fe (III) (voir les traitements proposés à la question précédente).

c. Il y a précipitation de phosphate de fer (III) si on vérifie la condition :

$$[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{PO}_4^{3-}] = K_s$$

(Remarque : par simplification d'écriture, on emploie Fe^{3+} pour $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.)

À $\text{pH} = 3,4$ on peut considérer que tout le phosphate se trouve sous la forme majoritaire H_2PO_4^- :

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = C_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{X_{\text{PO}_4^{3-}}}{M_{\text{PO}_4^{3-}}} = \frac{245 \cdot 10^{-3}}{95} = 2,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{or } K_{a2} \times K_{a3} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \times \frac{[\text{H}^+] \times [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]^2 \times [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

on en déduit

$$\begin{aligned}[\text{PO}_4^{3-}] &= \frac{K_{a2} \times K_{a3} \times [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}^+]^2} \\ &= \frac{10^{-7,2} \times 10^{-12,3} \times 2,58 \cdot 10^{-3}}{(10^{-3,4})^2} = 5,15 \cdot 10^{-16} \text{ mol.L}^{-1}\end{aligned}$$

La teneur en fer est de 30 mg.L^{-1} , soit une concentration :

$$C_{\text{Fe}} = \frac{30 \cdot 10^{-3}}{56} = 5,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}] = 5,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

et

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} ; \quad \frac{[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a} = 10^{0,35}$$

$$\text{On en déduit } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{5,36 \cdot 10^{-4}}{1 + 10^{0,35}} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

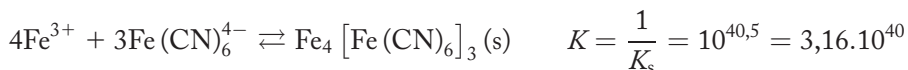
Vérifions la condition de formation du précipité :

$$[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{PO}_4^{3-}] = 1,65 \cdot 10^{-4} \times 5,15 \cdot 10^{-15} = 8,50 \cdot 10^{-19} > K_s$$

$$\text{avec } K_s = 10^{-\text{p}K_s} = 10^{-21,9} = 1,26 \cdot 10^{-22}$$

Il y a formation du phosphate de fer (III) jusqu'à ce que le produit des concentrations soit égal au K_s .

d. Réaction de formation du précipité bleu :



La constante est très grande, la réaction est quasi totale. Pour éviter tout risque de casse blanche, on va calculer la masse d'hexacyanoferrate (II) de potassium à introduire dans 1 L de solution pour précipiter tous les ions Fe^{3+} .

$$m_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} = M_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} \times n_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = M_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} \times \frac{3}{4} \times n_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{solution}}$$

$$\text{A.N. } m_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} = (4 \times 39,1 + 56 + 6 \times (12 + 14)) \times \frac{3}{4} \times 5,36 \cdot 10^{-4} = 0,148 \text{ g}$$

$$m_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} = 148 \text{ mg}$$

Les molécules organiques

Les molécules organiques peuvent contenir des atomes de carbone, des atomes d'hydrogène et d'autres atomes : O, N, S,... Tout atome en dehors du carbone ou de l'hydrogène est appelé hétéroatome.

Le nom et la représentation des molécules organiques obéissent à des règles précises de nomenclature et de stéréochimie. Il est possible de prévoir la réactivité d'une molécule d'après sa structure.

1. Formules des molécules	464
1.1. Formule brute	464
1.2. Formule développée et semi-développée	464
1.3. Formule topologique	465
2. Principales règles de nomenclature	465
2.1. Les différents composés organiques	465
2.2. Dénomination d'un composé organique	467
3. Représentations spatiales des molécules	471
3.1. Représentation de Cram	471
3.2. Représentation en perspective	471
3.3. Représentation de Newman	471
3.4. Représentation de Fischer	472
3.5. Représentation de Haworth	472
4. Isomères	473
4.1. Isomères de constitution	473
4.2. Stéréoisomères	474
5. Réactivité des molécules organiques	484
5.1. Réactions de chimie organique	484
5.2. Aspects énergétiques d'une réaction	486
5.3. Effets électroniques	489
5.4. Rupture des liaisons. Intermédiaire réactionnel	492
5.5. Description d'un mécanisme réactionnel	495

1. FORMULES DES MOLÉCULES

1.1. Formule brute

La **formule brute** d'une molécule indique le nombre et la nature des différents atomes constituant la molécule.

La formule brute d'une molécule permet de calculer le nombre d'insaturations ou de cycles (N_i), que possède la molécule, à l'aide de l'expression :

$$N_i = \frac{2n^{\text{IV}} + n^{\text{III}} - n^{\text{I}} + 2}{2}$$

où n^{IV} : nombre d'atomes tétravalents (C, Si, ...), n^{III} : nombre d'atomes trivalents (N, P, ...) et n^{I} : nombre d'atomes monovalents (H, F, Cl, ...)

Le nombre d'atomes divalents (O, S, ...) n'intervient pas. Une double liaison correspond à une insaturation et une triple liaison correspond à deux insaturations.

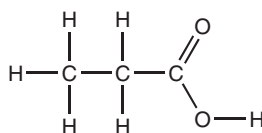
Exemple : l'acide propanoïque a pour formule brute $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ et

$$N_i = \frac{(2 \times 3) - 6 + 2}{2} = 1$$

1.2. Formule développée et semi-développée

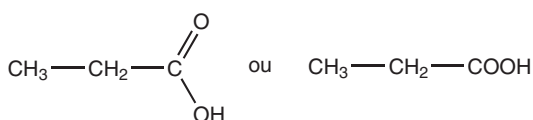
La **formule développée** plane (ou formule de constitution) correspond à la représentation par des tirets de l'ensemble des liaisons covalentes reliant les différents atomes de la molécule.

Exemple :



La **formule semi-développée** correspond à une représentation simplifiée de la formule développée plane dans laquelle ne sont représentées que les liaisons intéressantes. Les liaisons C-H ne sont pas représentées.

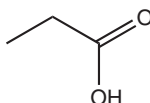
Exemple :



1.3. Formule topologique

La **formule topologique** est la représentation schématique de la chaîne carbonée par des lignes brisées. Chaque extrémité de segment correspond à un atome de carbone lié au nombre d'atomes d'hydrogène nécessaire pour assurer la tétravalence du carbone. Les atomes de carbone et d'hydrogène de la chaîne principale ne sont pas représentés. Par contre, les hétéroatomes, les atomes d'hydrogène liés à des hétéroatomes et les liaisons multiples sont représentés.

Exemple :



2. PRINCIPALES RÈGLES DE NOMENCLATURE

Il existe des règles de nomenclature, dite nomenclature systématique, pour nommer les molécules organiques. Ces règles de nomenclature sont établies par un organisme international : U.I.C.P.A. (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, désigné généralement par le sigle anglais : IUPAC).

Remarque : pour certaines molécules, le nom usuel employé depuis longtemps continue d'être utilisé.

2.1. Les différents composés organiques

• Les hydrocarbures

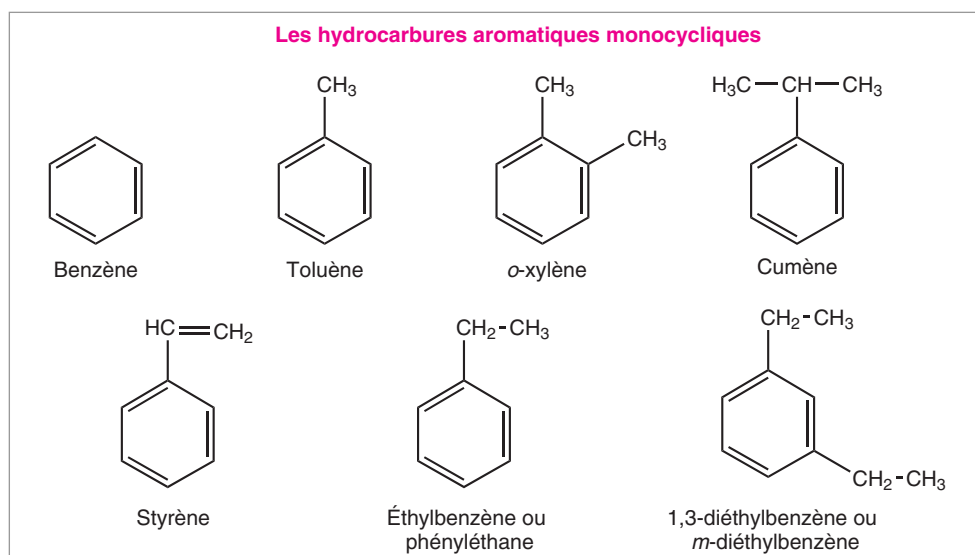
Les hydrocarbures ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène. Ils sont à la base de la chimie organique et c'est à partir des hydrocarbures que les règles de nomenclature ont été établies. On distingue :

- les **alcane**s : hydrocarbures saturés acycliques (ou aliphatiques). Le nom des alcanes est constitué du nom de la chaîne principale, qui indique le nombre d'atomes de carbone, et du suffixe « **ane** ». Si un alcane possède une chaîne latérale sur la chaîne principale, on dit qu'il est **ramifié**. Cette chaîne latérale est un substituant appelé groupe alkyle ; son nom est donné en préfixe. Le nom des groupes alkyles découle du nom des alcanes en remplaçant le suffixe « ane » par « yle » (tableau page suivante).
- Les **alcènes** et les **alcynes** : hydrocarbures insaturés acycliques. Les alcènes possèdent une double liaison et leur nom se termine par le suffixe « **ène** ». La désinence « ène » devient « én » lorsqu'elle est devant un suffixe commençant par une voyelle autre que « e ». Les alcynes possèdent une triple liaison et leur nom se termine par le suffixe « **yne** ». La position de la liaison multiple est indiquée par un seul indice correspondant au premier atome de carbone portant cette liaison.

<i>n</i> (nombre d'atomes de carbone)	Nom de l'alcane	Groupe alkyle (notation simplifiée du groupe)
1	Méthane	Méthyle (Me)
2	Éthane	Éthyle (Et)
3	Propane	Propyle (Pr)
4	Butane	Butyle (Bu)
5	Pentane	Pentyle
6	Hexane	Hexyle
7	Heptane	Heptyle
8	Octane	Octyle
9	Nonane	Nonyle
10	Décane	Décyle
11	Undécane	Undécyle
12	Dodécane	Dodécyle
13	Tridécane	Tridécyle
14	Tétradécane	Tétradécyle
20	Eicosane	Eicosyle
24	Tétracosane	Tétracosyle
30	triacontane	triacontyle
34	Tétratriacontane	Tétratriacontyle
40	Tétracontane	Tétracontyle

Tableau 12.1. Exemples d'alcane et de groupes alkyle.

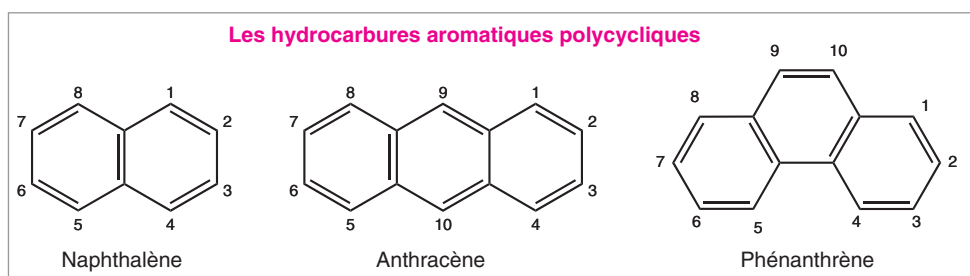
- **Les hydrocarbures monocycliques.** Ils portent le nom de l'hydrocarbure acyclique comportant le même nombre d'atomes de carbone précédé du préfixe « **cyclo** ».



- **Les arènes** : hydrocarbures aromatiques (schéma page précédente). Les noms usuels (ou noms triviaux) ont été conservés pour certains arènes monocycliques. Le plus simple d'entre eux est le benzène. Les autres hydrocarbures aromatiques monocycliques substitués sont nommés comme des dérivés du benzène. Lorsque le benzène possède deux substituants différents, on dispose de la nomenclature « **o** » pour « **ortho** » : positions 1,2 ; « **m** » pour « **mé**ta » : positions 1,3 ; ou « **p** » pour « **para** » : positions 1,4. Quand le benzène est un substituant, il est nommé « **phényle** » (noté Ph). Le groupe $\text{Ph} - \text{CH}_2 -$ est appelé « **benzyle** ».

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques conservent leurs noms usuels.

La manière de les dessiner et le sens de la numérotation correspondent à des règles précises :



• Les composés avec groupes fonctionnels

Tous les noms des autres composés organiques dérivent du nom des hydrocarbures possédant le même nombre d'atomes de carbone, en ajoutant un préfixe et/ou un suffixe relatif au groupe fonctionnel de la molécule.

Définition : On appelle **groupe fonctionnel** ou **fonction** un atome ou groupe d'atomes introduit sur la chaîne principale.

Cette définition ne s'applique pas aux groupes ne comportant que des atomes de carbone et d'hydrogène. Le **carbone fonctionnel** est l'atome de carbone portant la fonction. La classe du carbone fonctionnel dépend du nombre d'atomes de carbones qui lui sont liés directement. Lorsqu'il y en a un, on dit que l'atome de carbone est **primaire** (noté I). S'il y en a deux ou trois, on dit que l'atome de carbone est respectivement **secondaire** (noté II) ou **tertiaire** (noté III). La même dénomination est adoptée pour l'atome d'azote.

Les différentes fonctions sont présentées dans le tableau p. 470.

2.2. Dénomination d'un composé organique

Le nom d'un composé organique est formé par la juxtaposition de plusieurs termes, précédés de leur indice de position :

préfixe(s) + chaîne principale + insaturation(s) + suffixe de fonction

- Les préfixes regroupent tous les substituants saturés ne possédant pas de groupe fonctionnel ou les fonctions autres que la fonction principale.

- La chaîne principale correspond à l'enchaînement de base de la molécule c'est-à-dire à un nombre d'atomes de carbone bien défini.
- Les insaturations correspondent aux doubles et triples liaisons carbone-carbone de la chaîne principale.
- Le suffixe de fonction indique le nom de la fonction principale choisie parmi celles du tableau p. 470.

Choix de la chaîne principale

Le choix de la chaîne principale s'effectue en appliquant les critères suivants classés par ordre de priorité décroissant :

- 1^{er} – nombre maximal de fonctions correspondant à la fonction principale ;
- 2^e – nombre maximal de liaisons multiples ;
- 3^e – longueur maximale ;
- 4^e – nombre maximal de doubles liaisons ;
- 5^e – plus petits indices de position pour les groupes principaux ;
- 6^e – plus petits indices pour l'ensemble des liaisons multiples ;
- 7^e – plus petits indices pour les doubles liaisons ;
- 8^e – nombre maximal de substituants désignés par des préfixes ;
- 9^e – plus petit indice pour le substituant énoncé en premier dans l'ordre alphabétique ;
- 10^e – plus petits indices pour tous les substituants de la chaîne principale désignés par des préfixes ;
- 11^e – plus petits indices pour les substituants désignés par des préfixes et énoncés en premier dans l'ordre alphabétique.

Numérotation de la chaîne principale

La chaîne principale est numérotée de façon à attribuer les indices les plus petits possibles, par ordre de priorité décroissant, aux :

- groupe fonctionnel principal ;
- liaisons multiples ;
- doubles liaisons ;
- substituants désignés par des préfixes considérés dans leur ensemble ;
- parmi les substituants désignés par des préfixes, ceux qui sont nommés les premiers dans l'ordre alphabétique.

Indice de position

Les indices précisant la position des substituants sur la chaîne principale sont placés immédiatement devant le (ou les) substituant(s) ou le groupe caractéristique auxquels ils se rapportent et sont reliés par des tirets de part et d'autre (sauf l'indice en tête du nom qui ne possède qu'un tiret).

Exemple : butan-2-ol ; 2-méthylpropane.

Remarque : la voyelle « e » est élidée lorsqu'elle se trouve :

- à la fin du nom de la chaîne principale quand celui-ci est suivi d'un suffixe commençant lui aussi par une voyelle et s'il n'y a pas d'indice de position entre la chaîne principale et la lettre suivante ;
- à la fin du nom de tout substituant.

Le tableau p. 470 donne les principales fonctions classées par ordre de priorité décroissante. Les fonctions non présentées dans ce tableau (dérivés halogénés et nitrés) sont toujours mentionnées en préfixes.

Seuls les cétones et les amines sont des noms féminins.

Pour les composés comportant plusieurs fois la même fonction, le suffixe est précédé du terme « di, tri ou tétra ». Ce terme n'intervient pas dans l'ordre alphabétique. La voyelle « a » des termes multiplicatifs est élidée lorsque le suffixe commence par la voyelle « a » ou « o ».

Quand il y a plusieurs fonctions différentes, on applique l'ordre prioritaire défini dans le tableau p. 470 et on affecte l'indice de position le plus petit pour la fonction principale (prioritaire).

Amines et amides : les amides et les amines possèdent une nomenclature particulière. Pour les **amines primaires**, l'atome de carbone directement lié à l'atome d'azote porte le numéro 1.

Exemple : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ 1-éthylbutylamine

Pour les **amines secondaires** et **tertiaires** :

- si l'amine est symétrique c'est-à-dire si elle porte les mêmes groupes, on ajoute le suffixe « di » ou « tri » ;

Exemples : $(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{NH} - (\text{C}_6\text{H}_5)$: diphenylamine
 $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_3\text{N}$: triéthylamine

- si l'amine est non symétrique, on la nomme comme une amine primaire ayant un atome d'azote substitué. On choisit la chaîne la plus longue (ou la plus compliquée) pour constituer l'amine primaire. Les autres substituants sont énoncés dans l'ordre alphabétique en faisant précéder leur nom de la lettre « N- ». Pour les amides substitués, on utilise la même nomenclature.

Exemples : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_3$ N-méthylpropylamine
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ N,N-diméthyléthylamine
 $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ N,N-diméthyléthanamide

Nom générique	Formule	Suffixe	Exemple	Autre dénomination	Préfixe* - Nom de groupe
Acides carboxyliques	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	oïque acide alcanéoïque	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ acide éthanéoïque acide acétique ⁽¹⁾	Acide...carboxylique*	$\text{HOOC}-$ carboxy $\text{R}-\text{CO}-$ acyle (alcanoyle, alkylcarbonyle)
Anhydride d'acide	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$		$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ anhydride éthanéoïque anhydride acétique ⁽¹⁾	anhydride alcanéoïque	
Sel d'acide	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{M}$	oate	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{ONa}$ éthanoate de sodium acétate de sodium ⁽¹⁾	alkylcarboxylate de M ou de R ₁ *	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ acyloxy
Ester	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_1$	alcanoate de M ou de R ₁	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$ éthanoate de méthyle acétate de méthyle ⁽¹⁾		$\text{R}_1-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ alkyloxy-carbonyle
Halogénures d'acyle	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$	oyle halogénure d'alcanoyle	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$ chlorure d'éthanoyle chlorure d'acétyle ⁽¹⁾	halogénure d'alkylcarbonyle*	$\text{X}-\text{CO}-$ halogénoformyle
Amides	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	amide alcanamides	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ éthanamide acétamide ⁽¹⁾	...carboxamide*	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ alcanamido $\text{NH}_2-\text{CO}-$ carbamoyle
Nitriles	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	nitrile alcanenitrile	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ éthanenitrile acétonitrile ⁽¹⁾	...carbonitrile* cyanure d'alkyle*	$\text{N}\equiv\text{C}-$ cyano
Aldéhydes	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	al alcanal	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ éthanal acétaldéhyde ⁽¹⁾	...carbaldéhyde*	$\text{H}-\text{CO}-$ formyle
Cétones	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_1$	one alcanone	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ propanone acétone ⁽¹⁾	dialkylcétone*	$\text{O}=\text{C}$ oxo (le carbone fait partie de la chaîne principale)
Alcools (et phénols)	$\text{R}-\text{OH}$	ol alcanol	CH_3-OH méthanol	alcool alkylrique	$\text{HO}-$ hydroxy $\text{RO}-$ alkyloxy — alcoxy
Thiols	$\text{R}-\text{SH}$	thiol alcanethiol	CH_3-SH méthanethiol	hydrosulfure d'alkyle	$\text{HS}-$ mercapto $\text{R}-\text{S}-$ alkylthio
Sels des alcools	$\text{R}-\text{O}-\text{M}$	olate alcanolate de M	CH_3-ONa méthanolate de sodium	alkylate de M	
Sels des thiols	$\text{R}-\text{S}-\text{M}$	thiolate alcanethiolate de M	CH_3-SNa méthanethiolate de sodium	sulfure de M et d'alkyle	
Amines	$\text{R}-\text{NH}_2$	amines alkylamine	CH_3-NH_2 méthylamine		NH_2- amino $\text{HN}-$ imino — $\text{N}-$ nitrilo

Principales fonctions classées par ordre de priorité décroissante.

M : métal monovalent; X : halogène; nom* : le carbone portant la fonction ne fait pas partie de la chaîne principale

(1) : nom usuel

3. REPRÉSENTATIONS SPATIALES DES MOLÉCULES

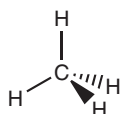
Il s'agit de représenter sur une surface plane une structure tridimensionnelle d'une molécule.

3.1. Représentation de Cram

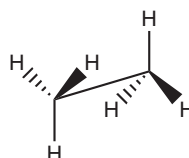
Les conventions de représentation des liaisons sont les suivantes :

- liaison dans le plan —
- liaison vers l'avant ◄
- liaison vers l'arrière du plan ou -----

Exemples : méthane



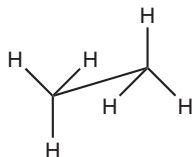
éthane



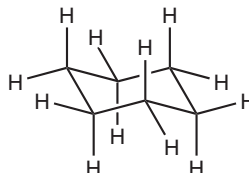
3.2. Représentation en perspective

Cette représentation est surtout utilisée pour représenter le cyclohexane et ses dérivés.

éthane



cyclohexane

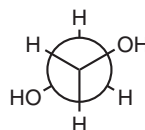
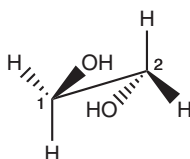


3.3. Représentation de Newman

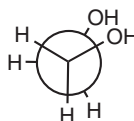
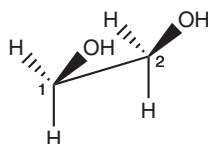
Cette représentation consiste à regarder la molécule dans l'axe $C^1 - C^2$ choisi, puis à projeter les atomes dans le plan de la feuille.

On prend l'exemple de l'éthane-1, 2-diol.

– Représentation décalée :

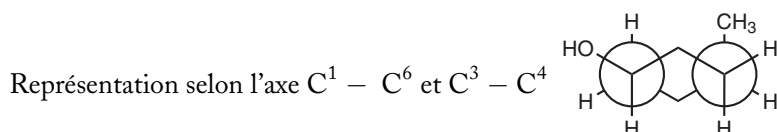
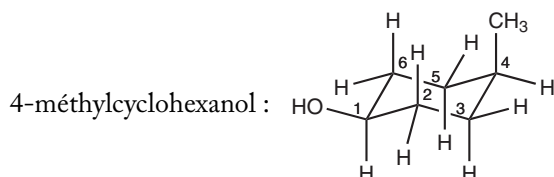
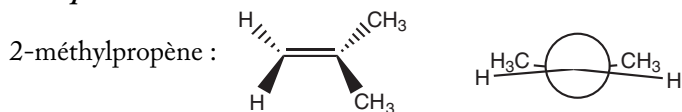


– Représentation éclipsée :



Cette représentation peut être utilisée aussi pour des molécules insaturées ou cycliques :

Exemples :



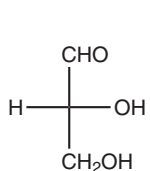
3.4. Représentation de Fischer

Les conventions adoptées pour la représentation de Fischer sont les suivantes.

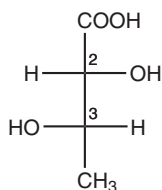
- Par un trait plein vertical, on représente la chaîne carbonée la plus longue, qui se trouve dans le plan ou vers l'arrière du plan. On place en haut le carbone de plus petit indice (le cas échéant le plus oxydé).
- Par des traits plein horizontaux sont représentées les liaisons dirigées vers l'avant du plan.

Une rotation de 180° dans le plan ne change pas la représentation de la molécule.

Exemple :



Glycéraldéhyde

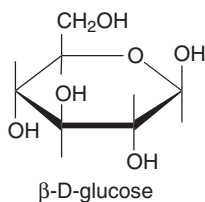


Acide 2,3-dihydroxybutanoïque

3.5. Représentation de Haworth

Dans cette représentation, utilisée plutôt pour les sucres, des hexagones plans représentent des structures cycliques.

Exemple :



4. ISOMÈRES

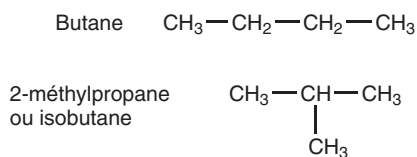
Définition : Le terme isomère désigne des composés ayant la même formule brute mais qui diffèrent soit par l'ordre ou la nature des liaisons, soit par la disposition des atomes dans l'espace. Le terme isomérisation désigne le phénomène associé.

4.1. Isomères de constitution

Définition : Les isomères de constitution ou isomères constitutionnels ont même formule brute mais des formules semi-développées différentes.

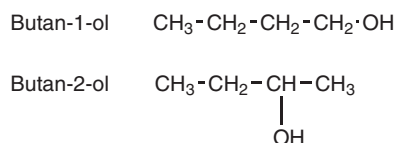
Isomères de chaîne : leurs chaînes carbonées sont différentes.

Exemple : pour la formule brute C_4H_{10} :



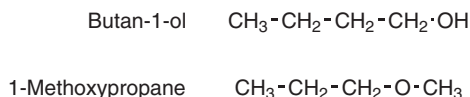
Isomères de position : leur chaîne carbonée de base est la même mais la position de la fonction est différente.

Exemple : pour la formule brute $C_4H_{10}O$



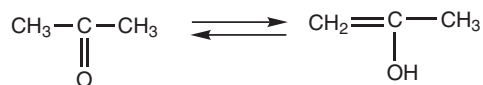
Isomères de fonction : leurs fonctions chimiques sont différentes.

Exemple : pour la formule brute $C_4H_{10}O$



Remarque : les tautomères sont des isomères de fonction pouvant se transformer l'un en l'autre par un équilibre chimique dit de tautomérie.

Exemple : pour C_3H_6O , on peut avoir l'équilibre céto-énolique :



4.2. Stéréoisomères

Définition : les stéréoisomères (ou isomères stériques) sont des isomères ayant la même formule développée mais dont la disposition des atomes dans l'espace est différente.

L'étude spatiale des molécules est appelée **stéréochimie statique**, et, l'étude de l'évolution des positions spatiales des atomes au cours des réactions correspond à la **stéréochimie dynamique**.

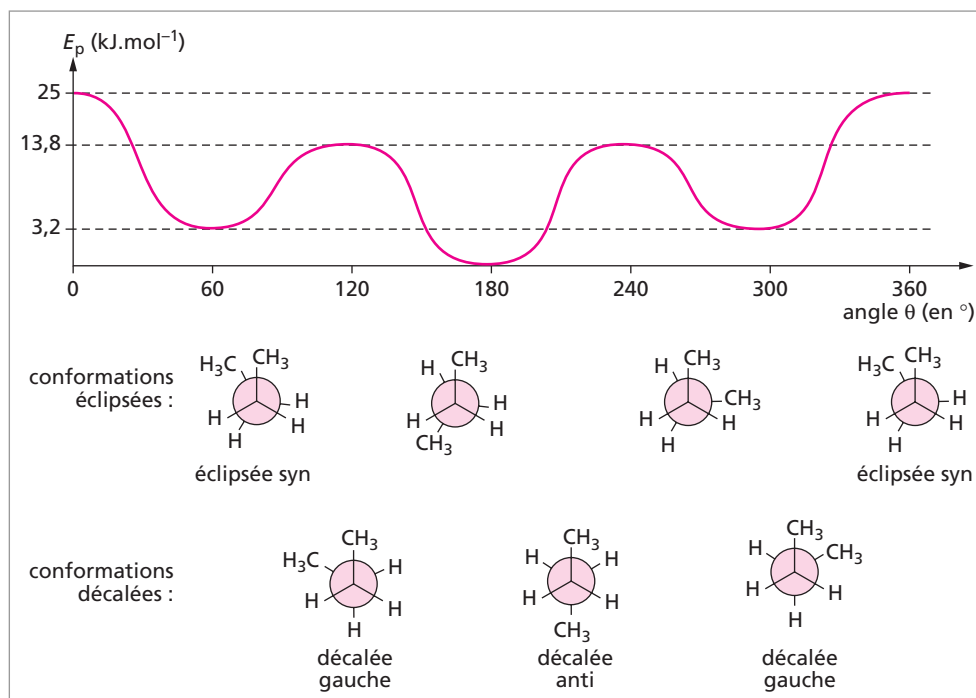
Isomères de conformation

Définition : Les isomères de conformation sont les différentes structures spatiales que peut adopter la molécule par libre rotation autour d'une liaison simple carbone-carbone, sans qu'aucune liaison covalente ne soit rompue.

Pour une molécule donnée, il existe une infinité de conformations au cours du temps. À température ordinaire, ces structures ne sont pas séparables.

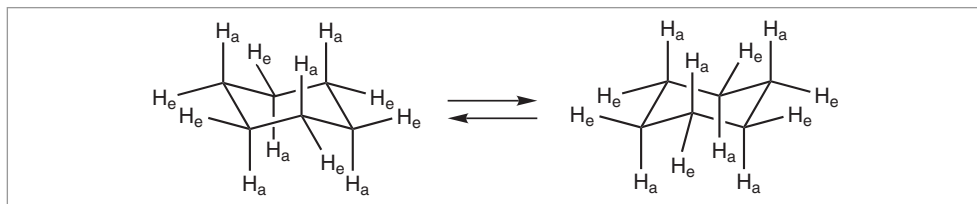
Définition : Le terme **conformère** désigne la conformation la plus stable d'une molécule (c'est-à-dire celle de plus basse énergie).

Le butane : il est possible de représenter les conformations particulières dites conformations décalées et conformations éclipsées de la molécule de butane en représentation de Newman. Ces conformations correspondent à des valeurs d'énergie potentielle (E_p) différentes. La variation de l'énergie potentielle de la molécule de butane en fonction de l'angle de rotation θ de la liaison $C^2 - C^3$ est donnée sur la figure :



La différence d'énergie entre la valeur maximale et la valeur minimale constitue ce qu'on appelle la barrière d'énergie. Il y a un équilibre dynamique entre toutes les conformations du fait de l'agitation thermique. Les conformations décalées sont statistiquement les plus abondantes. La conformation dans laquelle les deux groupes CH_3 sont en position éclipsée est la moins stable.

Le cyclohexane : Il peut être représenté selon deux conformations dites rigides, car difficilement déformables ; ce sont les conformations chaises :

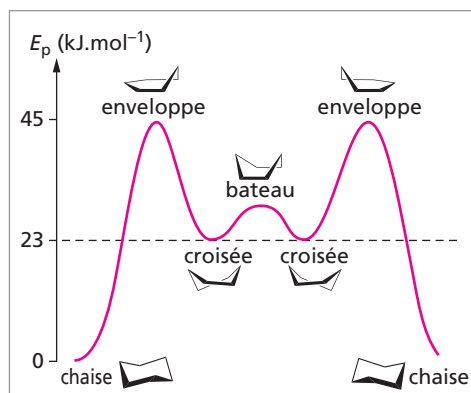


Le passage d'une forme à l'autre, dite inversion de conformation chaise ou interconversion, se fait en basculant la molécule selon l'équilibre de la figure ci-dessus (avec une fréquence de l'ordre de 10^5s^{-1} à 300 K). Ces deux conformères présentent 6 liaisons $\text{C}-\text{H}$ perpendiculaires au plan moyen du cycle appelées liaisons axiales (H_a) et 6 liaisons $\text{C}-\text{H}$ situées approximativement dans le plan moyen du cycle, appelées liaisons équatoriales (H_e). Lors du passage d'une conformation chaise à l'autre, les liaisons $\text{C}-\text{H}$ axiales deviennent des liaisons $\text{C}-\text{H}$ équatoriales et inversement.

D'autres conformations facilement déformables, dites conformations flexibles, existent telles que les conformations enveloppe, bateau et croisée (ou twist).

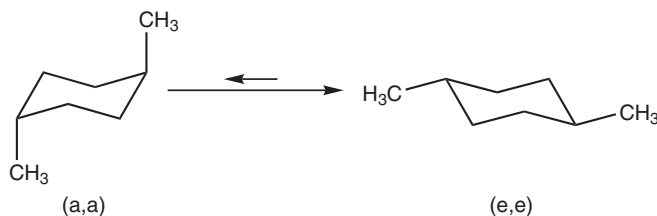


Sur la figure ci-contre, l'énergie potentielle des principales conformations a été reportée. À température ambiante, l'agitation thermique permet d'obtenir toutes les conformations. Les conformations chaises sont les plus stables. À 298 K, plus de 99 % des molécules de cyclohexane sont dans cette conformation. Pour le cyclohexane, la stabilité des deux chaises est la même. La présence d'un ou plusieurs substituants modifie cet équilibre.



Lorsque le cyclohexane est substitué, la conformation qui a la stabilité maximale est celle où les substituants (ou le plus grand nombre ou les plus volumineux) sont en position équatoriale.

Exemple : pour le 1,4-diméthylcyclohexane, on a l'équilibre :



Remarque : une liaison hydrogène peut contribuer à stabiliser une conformation aux dépens d'une autre.

Isomères de configuration

Définition : Les isomères de configuration sont des stéréoisomères non conformères.

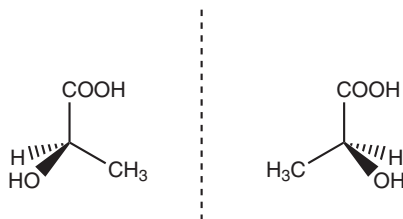
Le passage d'une configuration à l'autre entraîne la rupture d'au moins une liaison. Les isomères de configuration sont séparables.

Énantiomères – Diastéréoisomères

Les stéréoisomères de configuration sont soit des **énantiomères**, soit des **diastéréoisomères**.

Définition : On nomme **énantiomères**, **antipodes optiques** ou **inverses optiques**, deux stéréoisomères de configuration qui sont images l'un de l'autre dans un miroir plan.

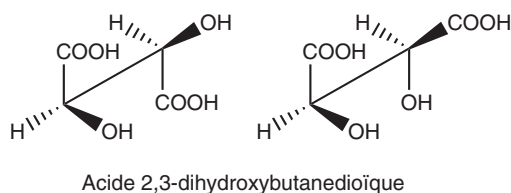
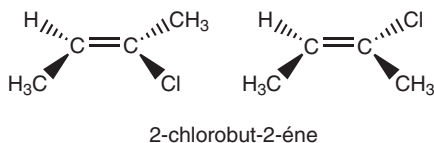
Exemple : pour l'acide 2-hydroxypropanoïque ou acide lactique, on a les deux énantiomères :



Deux énantiomères ont un comportement identique vis-à-vis des réactifs chimiques et ont des propriétés physiques identiques, sauf vis-à-vis de la lumière polarisée. Les pouvoirs rotatoires spécifiques de deux énantiomères sont de signes opposés. Un mélange équimolaire de deux énantiomères est appelé **mélange racémique** et est optiquement inactif par compensation. La séparation de deux énantiomères d'un mélange racémique est dite résolution (ou dédoublement) du racémique. Par exemple, une méthode de séparation consiste à faire réagir le mélange avec un composé optiquement actif (on obtiendra deux diastéréoisomères séparables).

Définition : Des stéréoisomères de configuration non énantiomères sont des **diastéréoisomères**. Des structures diastéréoisomères peuvent être chirales ou non (voir p. 480).

Exemple :



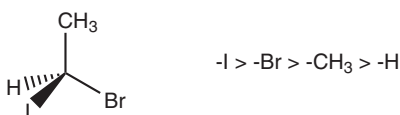
Les diastéréoisomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes. Leurs mélanges sont toujours optiquement actifs. Leur séparation se fait par des méthodes classiques (cristallisation fractionnée, distillation fractionnée, chromatographie...).

Règles de Cabn, Ingold et Prelog

Ces règles permettent de classer par ordre de priorité décroissante les substituants liés à un atome dit atome central, afin de pouvoir attribuer une configuration à cet atome.

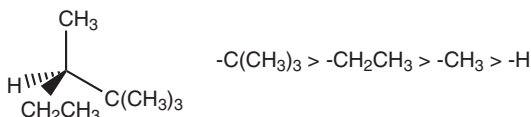
Règle 1 : La priorité des atomes diminue quand leur numéro atomique (ou leur nombre de masse en cas d'isotopes) diminue.

Exemple :

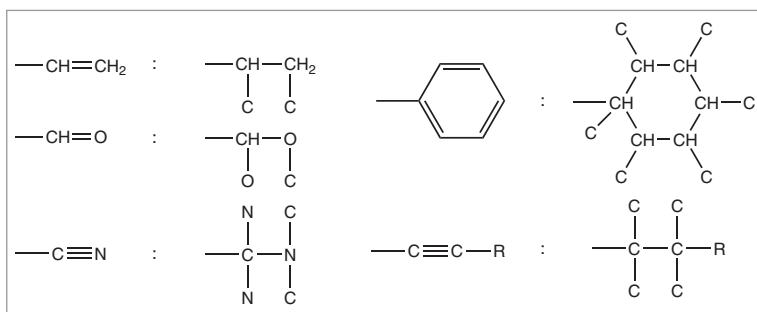


Règle 2 : Si les atomes à comparer de rang 1 sont identiques, on classe par ordre de priorité les atomes de rang 2. Plus généralement, si l'indétermination n'est pas levée au rang p, on examine les atomes au rang p+1.

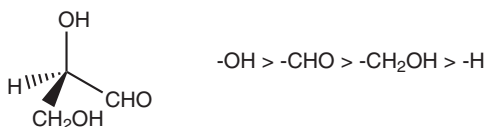
Exemple :



Règle 3 : Pour les atomes doublement liés, on considère qu'on double les partenaires de la liaison. Pour la triple liaison, on les triple.



Exemple :

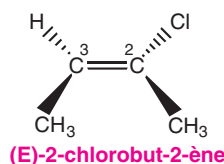
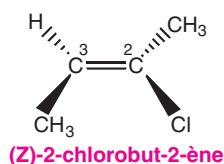


Isomères géométriques

Isomères éthyléniques : pour une double liaison C=C, les substituants de chaque atome de la double liaison peuvent être classés par ordre de priorité en utilisant les règles de Cahn, Ingold et Prelog.

Si les substituants prioritaires se trouvent du même côté de l'axe de la liaison, la molécule a la configuration Z ; s'ils se trouvent de part et d'autre, il s'agit de la configuration E. Les lettres Z et E viennent des mots allemands *zusammen* (ensemble) et *entgegen* (opposé).

Exemple :

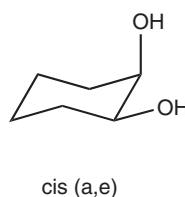
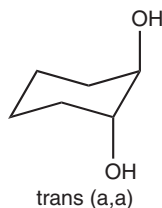
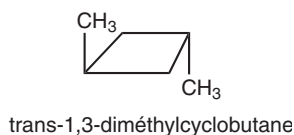
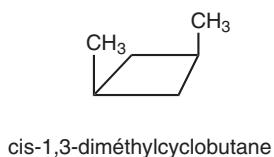


sur le carbone n° 2 (C²) : - Cl > -CH₃

sur le carbone n° 3 (C³) : -CH₃ > -H

Isomères cis-trans cyclaniques : ce type d'isomérisation de configuration concerne les cycles saturés plans ou pour lesquels il est possible de définir un plan moyen de la molécule. Par rapport à ce plan, si deux substituants portés par deux atomes de carbone différents se trouvent du même côté, c'est l'isomère cis ; s'ils sont de côtés opposés, c'est l'isomère trans.

Exemple :



Par rapport au plan moyen du cyclohexane, les deux groupes OH sont de côtés opposés ou du même côté.

Isomères optiques

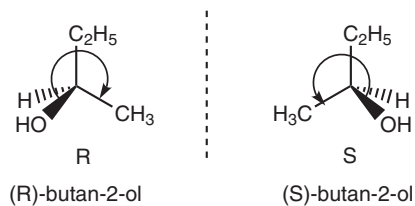
Chiralité : on dit qu'un objet est chiral lorsqu'il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. Si une structure possède un plan ou un centre de symétrie, elle est achirale.

Carbone asymétrique : dans la plupart des cas, la chiralité est liée à la présence dans la molécule d'au moins un atome de carbone asymétrique (noté C^*) c'est-à-dire un atome de carbone lié tétraédriquement à quatre atomes ou groupes d'atomes différents.

Configurations absolues R et S : lorsqu'un atome de carbone est lié à quatre substituants différents a,b,c,d, ils sont classés par ordre de priorité décroissante conformément à la règle de Cahn, Ingold et Prelog ($a > b > c > d$), d étant l'atome ou le groupe d'atomes de plus faible priorité. Un observateur regarde la molécule dans l'axe $C^* - d$ (avec d placé en arrière de C^*). Si la séquence a,b,c se succède dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration est dite R. Dans le cas contraire, la configuration est dite S.

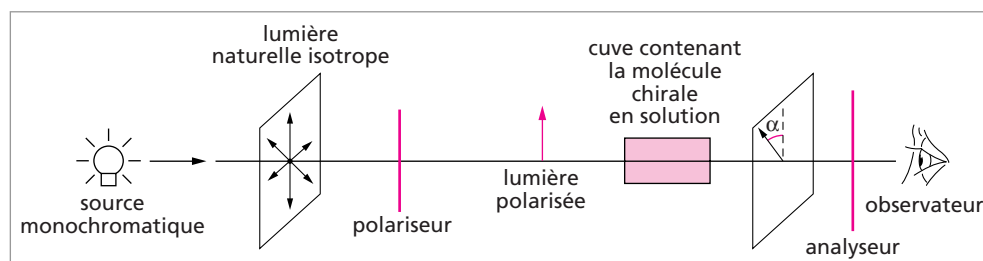
Les lettres R ou S sont écrites entre parenthèses suivies d'un tiret devant le nom du composé. Les lettres R et S proviennent des mots latins *rectus* (droite) et *sinister* (gauche).

Exemple :



ordre de priorité : $-\text{OH} > -\text{C}_2\text{H}_5 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$

Polarimétrie, pouvoir rotatoire : une molécule chirale a la propriété de faire dévier le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement. Cette molécule est dite **optiquement active**. Le phénomène peut être mis en évidence expérimentalement en utilisant un polarimètre.



Si le plan de polarisation tourne dans le sens des aiguilles d'une montre par rapport à l'observateur situé face à la source lumineuse, la molécule est dite **dextrogyre**. Si le plan de polarisation tourne dans le sens trigonométrique, la molécule est dite **lévogyre**.

Le nom de la molécule optiquement active est précédé soit du signe (+) ou de la lettre l pour la molécule dextrogyre, soit du signe (-) ou de la lettre l pour la molécule lévogyre.

L'angle de rotation du plan de polarisation α est appelé **pouvoir rotatoire** et suit la **loi de Biot** :

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^{\theta} \ell c$$

où λ : longueur d'onde (en général, raie jaune du sodium $\lambda = 589 \text{ nm}$) ; θ : température ; ℓ : longueur de la cuve en dm ; c : concentration de la solution en g.mL^{-1} ; $[\alpha]$: pouvoir rotatoire spécifique en $^{\circ}.\text{dm}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{mL}$ (dépend aussi de la nature du solvant)

si $[\alpha] > 0$, la molécule est dextrogyre ;

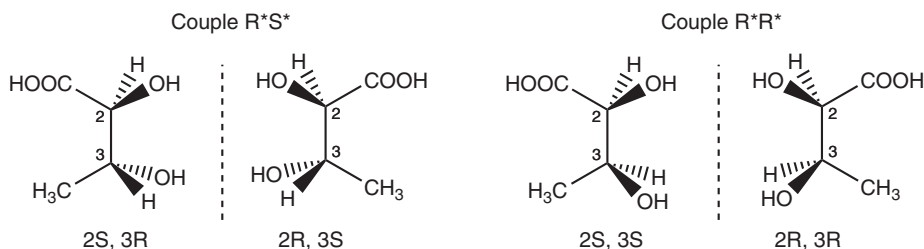
si $[\alpha] < 0$, la molécule est lévogyre.

Dans le cas de plusieurs substances optiquement actives, il y a additivité des pouvoirs rotatoires :

$$\alpha = \ell \sum [\alpha]_i c_i$$

Molécules à plusieurs atomes de carbone asymétriques : le nombre d'isomères dépend du nombre d'atome de carbone asymétrique. Si la molécule possède n atomes de carbone asymétrique, et aucun plan ou centre de symétrie, le nombre de stéréoisomères de la molécule sera égal à 2^n .

Exemple : l'acide 2,3-dihydroxybutanoïque possède 2 C^* donc 4 isomères optiques

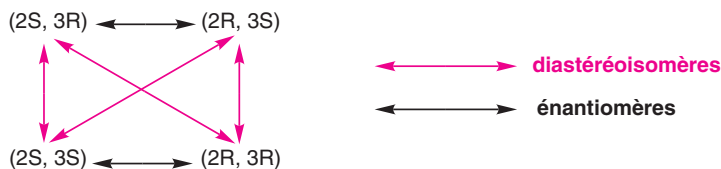


Les classements par ordre de priorité décroissante sont :

pour C^2 : $-\text{OH} > -\text{COOH} > -C^3 > \text{H}$

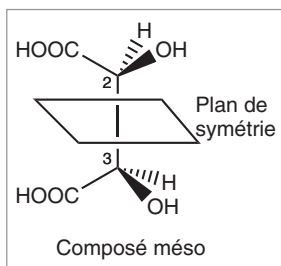
pour C^3 : $-\text{OH} > -C^2 > -\text{CH}_3 > \text{H}$

Les isomères (2S, 3R) et (2R, 3S) d'une part et (2S, 3S) et (2R, 3R) d'autre part sont des couples d'énantiomères. Les relations entre les différents isomères sont regroupées sur la figure :



Lorsqu'une molécule à deux carbones asymétriques possède un plan ou un centre de symétrie le nombre total d'isomères n'est plus que de trois ; l'un d'entre eux, optiquement inactif, est dit **méso**.

Exemple : acide *méso* 2, 3-dihydroxybutanedioïque ou acide *méso* tartrique



Classement par ordre de priorité décroissante pour C³ :

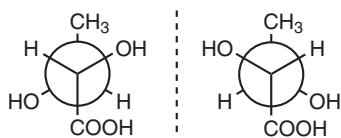


Les isomères (2S, 3R) et (2R, 3S) sont superposables, car la molécule possède un plan de symétrie.

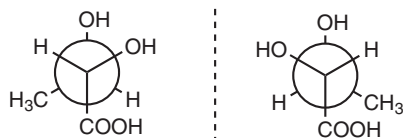
Nomenclature érythro et thréo

Cette nomenclature est surtout utilisée en biochimie. La molécule est représentée en projection de Newman. On regarde dans l'axe C_n^{*} – C_{n+1}^{*} et on classe les trois substituants de chaque C^{*} par ordre décroissant, selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog. Si les sens de rotation sont identiques sur chaque C^{*}, la molécule est dite **érythro**. Si les sens sont différents, la molécule est dite **thréo**. Les termes érythro et thréo viennent du nom des sucres érythrose et thréose.

Exemple : acide 2,3-dihydroxybutanoïque



érythro



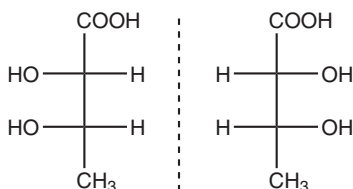
thréo

pour C^2 : $-OH > -COOH > H$

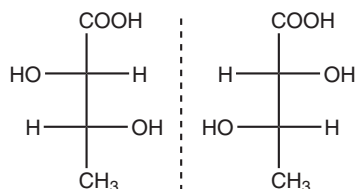
pour C^3 : $-OH > -CH_3 > H$

En représentation de Fischer, c'est la position des atomes d'hydrogène qui est observée. S'ils sont placés du même côté de la ligne verticale, la molécule est dite érythro ; s'ils se trouvent de part et d'autre de la ligne verticale, la molécule est dite thréo.

Exemple :



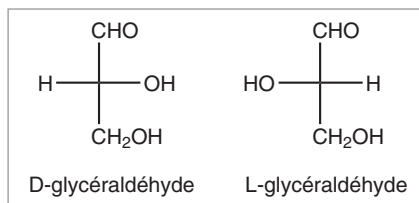
érythro



thréo

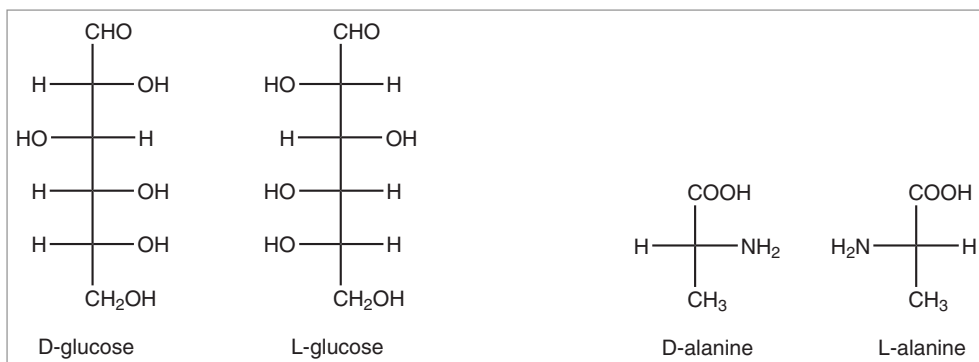
Nomenclature D et L

Cette nomenclature est utilisée pour les sucres et les acides aminés. Par convention, la lettre D est attribuée au glycéraldéhyde ayant le groupe OH à droite sur la représentation de Fischer. Lorsque le groupe OH est à gauche, on attribue à la molécule la lettre L.



Par analogie avec le D-glycéraldéhyde, la lettre D est attribuée à tous les sucres dont le groupe OH situé sur l'avant-dernier carbone se trouve à droite.

La même nomenclature D et L peut être utilisée pour les acides aminés, en observant la position du groupe NH_2 le plus proche de la fonction COOH .



Remarque : il n'y a aucune relation entre la configuration absolue R ou S de la molécule chirale, le signe du pouvoir rotatoire spécifique et les conventions érythro/thréo ou D/L.

5. RÉACTIVITÉ DES MOLÉCULES ORGANIQUES

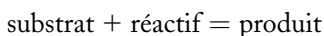
La transformation des molécules organiques, le plus souvent formées de liaisons covalentes, met en œuvre des réactions au cours desquelles certaines liaisons sont rompues et d'autres sont formées. La rupture et la formation des liaisons ne se produisent pas au hasard, mais dépendent de nombreux paramètres tels que la structure des molécules, les effets électroniques propres à la molécule ou induits sur la molécule par l'environnement, les barrières énergétiques à franchir...

Ce paragraphe regroupe le vocabulaire et les différentes règles appliquées pour décrire les transformations en chimie organique.

5.1. Réactions de chimie organique

Les différentes réactions

- Une réaction est symbolisée par une **équation-bilan** :



Le **substrat** est la molécule initiale qui apporte l'atome sur lequel la réaction se produit.

Le **réactif** est la molécule qui vient réagir sur le substrat. Lors de la formation d'une liaison carbone-carbone, le choix de la molécule dite substrat ou réactif est arbitraire.

Le **produit** correspond à la nouvelle molécule formée. Dans certains cas, en plus du produit formé, il y a une molécule dite **groupe partant** correspondant à un atome ou groupe d'atomes provenant du clivage du substrat.

Remarque : par abus de langage, le substrat et le réactif sont souvent désignés tous les deux par le terme de réactif.

En plus des réactions acide / base et d'oxydoréduction pouvant se produire aussi sur les molécules organiques, on distingue les réactions d'addition notées A, les réactions de substitution notées S, les réactions d'élimination notées E et les réactions de réarrangement ou transposition.

- Les réactions sont ensuite classées selon la nature du réactif.

Un **réactif nucléophile** est une particule (ion négatif ou molécule) possédant une paire électronique libre c'est-à-dire un composé riche en électrons, ou présentant une charge négative ou les deux à la fois.

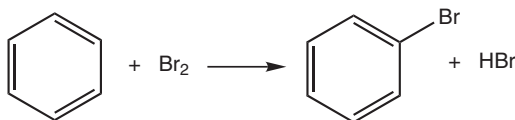
Un **réactif électrophile** est une particule (molécule ou ion positif) à déficit électronique, c'est-à-dire possédant une orbitale vide.

Un **réactif radicalaire** est une particule possédant un électron célibataire.

- **Réactions de substitution** : remplacement d'un atome ou groupe d'atomes par un autre. Substitution nucléophile (S_N) :



Substitution électrophile (S_E) :



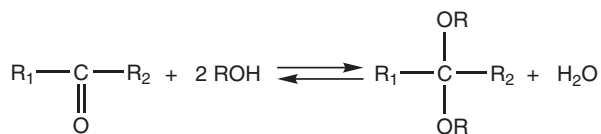
Substitution radicalaire (S_R) :



Remarque : un atome ou un groupe d'atomes partant avec le doublet d'électrons de la liaison est désigné par le terme de **nucléofuge**.

- **Réactions d'addition** : ajout d'un atome ou groupe d'atomes sur un substrat possédant une liaison insaturée.

Addition nucléophile (A_N) :



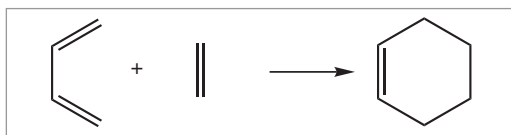
Addition électrophile (A_E) :



Addition radicalaire (A_R) :



Addition concertée :



- **Réactions d'élimination (E)** : départ d'un atome ou groupe d'atomes du substrat.



Sélectivité d'une réaction

- Une réaction est dite **stéréosélective**, si, pouvant donner plusieurs stéréoisomères, elle conduit à la formation préférentielle de l'un d'entre eux.

Une réaction est dite **stéréospécifique**, si deux substrats stéréoisomères sont transformés en deux produits stéréoisomères.

Si les stéréoisomères considérés sont des énantiomères, la réaction est dite **énantiosélective** ou **énantiospécifique**. Si les stéréoisomères considérés sont des diastéréoisomères, la réaction est dite **diastéréosélective** ou **diastéréospécifique**.

Une réaction stéréospécifique est nécessairement stéréosélective mais l'inverse n'est pas vrai.

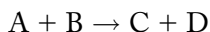
- Une réaction est dite **régiosélective**, si, pouvant donner plusieurs isomères de position, elle conduit à la formation préférentielle de l'un d'entre eux.
- Lorsqu'un réactif réagit différemment sur le même groupe fonctionnel de deux molécules différentes (exemple : alcool primaire et alcool secondaire), on dit qu'il y a **chimiosélectivité**.

5.2. Aspects énergétiques d'une réaction

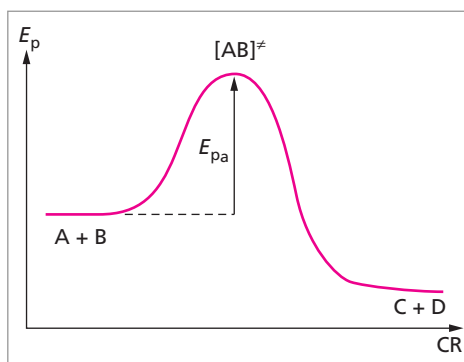
Profil énergétique

Il est possible de décomposer une réaction en plusieurs étapes appelées actes élémentaires. À l'échelle microscopique, une étape entre deux espèces chimiques a lieu s'il y a un choc efficace entre ces deux espèces. Pendant la durée très brève de ce choc, des changements de structure se produisent et sont accompagnés d'une évolution de l'**énergie potentielle** (E_p) du système. Le terme d'énergie potentielle correspond à l'énergie des électrons (supposés à l'état fondamental dans la molécule) et à l'énergie d'interaction électrostatique de répulsion des noyaux. La représentation de l'évolution de l'énergie potentielle en fonction des coordonnées de réaction (CR) constitue le **profil énergétique**. Pour qu'un acte élémentaire se réalise, il faut que le système franchisse une barrière d'énergie potentielle appelée **énergie potentielle d'activation** (E_{p_a}). Plus la valeur de E_{p_a} est grande, plus la réaction est lente.

- Exemple de profil énergétique d'un acte élémentaire :



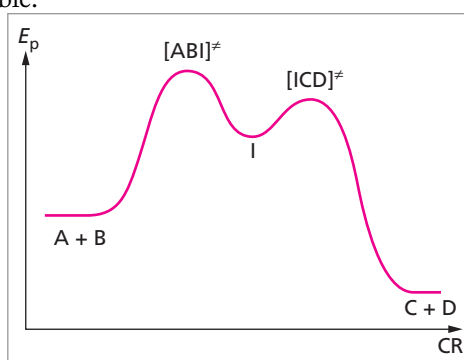
Au point où l'énergie potentielle est maximale correspond une disposition particulière des atomes les uns par rapport aux autres. C'est ce qui est appelé **complexe activé** ou **état de transition** (E.T.). Il est représenté entre crochet avec le signe \neq . Le complexe activé est une espèce instable qui n'est ni détectable, ni isolable.



- Exemple de profil énergétique d'une réaction comportant deux actes élémentaires :



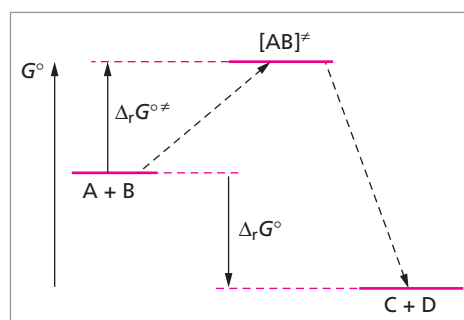
Pour une réaction complexe, il y a une succession d'actes élémentaires, au cours desquels le système évolue et passe par un minimum relatif d'énergie potentielle correspondant à un composé intermédiaire appelé **intermédiaire réactionnel** noté I.



L'intermédiaire réactionnel est peu stable et très réactif. Il est difficile à isoler, mais reste détectable.

Diagramme d'enthalpie libre

À l'échelle macroscopique, une réaction est caractérisée par la fonction enthalpie libre G . Pour un acte élémentaire $A + B \rightarrow C + D$, l'évolution énergétique du système est représentée sur le diagramme d'enthalpie libre standard G° . La différence des niveaux d'énergie des réactifs et des produits correspond à l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$. Pour que la réaction soit thermodynamiquement favorisée, il faut que la variation d'enthalpie libre standard soit négative. Le terme enthalpique correspond aux différences d'énergie des liaisons et des interactions non covalentes comme les phénomènes de solvation. Si $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est dite exothermique et si $\Delta_r H^\circ > 0$, la réaction est dite endothermique.



Le terme entropique est lié au désordre spatial et énergétique du système. Il est souvent possible de négliger ce terme, le diagramme d'enthalpie libre standard est alors remplacé par le diagramme d'enthalpie standard.

L'enthalpie libre standard de la réaction est liée à la constante thermodynamique d'équilibre K par la relation $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$.

Aspect cinétique

La relation d'Arrhénius relie la constante de vitesse de la réaction à l'énergie d'activation expérimentale E_a :

$$k = A \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right)$$

A est une constante. E_a est en général une grandeur positive. Plus la valeur de l'énergie d'activation est faible, plus la réaction est rapide. Il est possible de montrer que pour des températures voisines de 300 K, l'énergie d'activation peut être assimilée à l'enthalpie standard d'activation $\Delta_r H^{\circ\ddagger}$.

La théorie d'Eyring (ou théorie du complexe activé) permet de relier la constante de vitesse k d'un acte élémentaire à l'enthalpie libre standard d'activation :

$$k = \alpha T \exp \left(\frac{-\Delta_r G^{\circ\ddagger}}{RT} \right)$$

avec α constante de proportionnalité

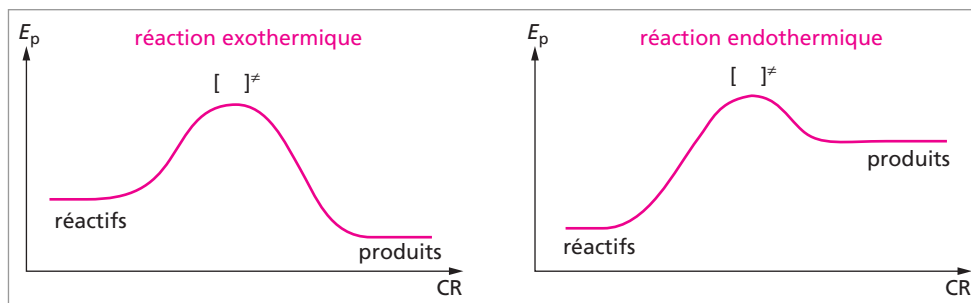
Pour que la réaction ait lieu, le système doit surmonter une barrière d'enthalpie libre appelé enthalpie libre standard d'activation $\Delta_r G^{\circ\ddagger}$.

Postulat de Hammond

Comme la structure d'un état de transition est impossible à déterminer puisqu'il est ni détectable, ni isolable, on applique le postulat de G. Hammond.

Postulat : La structure de l'état de transition est voisine de la structure des composés dont l'énergie est la plus proche.

Pour des réactions exothermiques ou endothermiques, les profils énergétiques ont les allures suivantes.

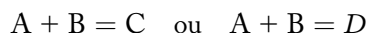


Ainsi, la structure de l'état de transition est voisine de celle :

- des réactifs dans le cas d'une réaction exothermique ;
- des produits dans le cas d'une réaction endothermique.

Contrôle thermodynamique / contrôle cinétique

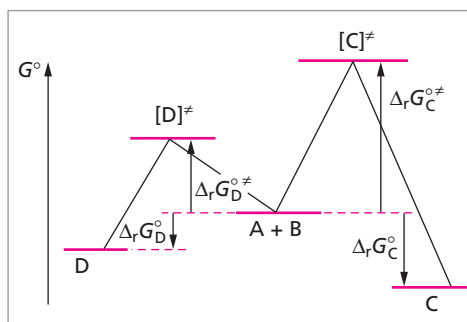
Selon les conditions opératoires, une réaction renversible d'un substrat avec un réactif peut donner deux réactions compétitives, correspondant chacune à un acte élémentaire :



Si l'on suppose que C est plus stable que D et que D se forme plus vite que C, on peut tracer le diagramme d'enthalpie libre standard.

Une réaction sous contrôle thermodynamique aboutit à former majoritairement le produit le plus stable. Le rapport des concentrations des produits obtenus est donné par le rapport des constantes thermodynamiques d'équilibre.

Dans le cas d'une réaction sous contrôle cinétique, le produit obtenu principalement est le produit qui se forme le plus rapidement. Le rapport des concentrations des produits est donné par le rapport des constantes de vitesse.



En général, à basse température ou pour un temps de réaction court, une réaction peut être contrôlée cinétiquement. À température élevée ou pour un temps de réaction très long, la réaction est sous contrôle thermodynamique. Mais il existe de nombreux cas où lorsque deux réactions parallèles sont possibles, le produit thermodynamiquement favorisé est aussi celui qui se forme le plus vite. Il n'y a alors aucune ambiguïté.

5.3. Effets électroniques

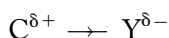
Polarité / polarisabilité des liaisons. Effet inductif

- Pour une molécule possédant une liaison covalente symétrique, formée entre deux atomes identiques (exemple : $\text{Cl} - \text{Cl}$, $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$), la paire électronique se trouve uniformément distribuée entre les deux noyaux. Cette molécule ne présente pas de moment dipolaire permanent, elle est dite **non polaire** ou **apolaire**.

Quand les atomes liés par liaison covalente sont différents, c'est-à-dire s'il existe une différence d'électronégativité ($\Delta\chi$) entre les deux atomes, les électrons de la liaison sont déplacés vers l'atome le plus électronégatif. On dit que la **liaison** est **polarisée** et que la molécule est **polaire**.

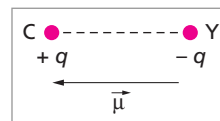
Par exemple, dans $\text{CH}_3 - \text{Y}$, le nuage électronique formant la liaison $\text{C} - \text{Y}$ est dissymétrique (Y attire les électrons de la liaison si $\chi_Y > \chi_C$). Il y a un transfert électronique, C prend alors une charge $q_C = +\delta e$ et Y a une charge $q_Y = -\delta e$. ($+\delta e$ et $-\delta e$ indiquent la présence de charges partielles sur un atome et sont notées en général $\delta+$ et $\delta-$).

Le déplacement des électrons de la liaison est symbolisé par :



Cela constitue un dipôle électrique qui entraîne l'apparition d'un vecteur moment dipolaire permanent $\vec{\mu}$, dirigé de l'atome polarisé négativement vers l'atome polarisé positivement, de norme :

$$\|\vec{\mu}\| = q \cdot d_{\text{C-Y}}$$



Son unité est le debye de symbole D ($1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$). La liaison C–Y prend alors un caractère ionique partiel (Si $\delta = 0$, elle serait purement covalente ; et purement ionique pour $\delta = 1$). Le moment dipolaire de la molécule $\text{CH}_3 - \text{Y}$ est la somme de tous les moments dipolaires individuels. Une molécule est considérée comme polaire lorsqu'elle possède un moment dipolaire permanent traduisant le fait que le barycentre des charges positives et celui des charges négatives ne sont pas confondus.

● **L'effet inductif** est un déplacement d'électrons σ induit dans une molécule par la présence d'un atome ou d'un groupe d'atomes attracteur ou donneur d'électrons. Le classement des effets inductif est donné par l'électronégativité de Y moyennant un certain nombre de conventions :

- l'atome de carbone est pris comme référence ;
- les atomes Y tels que $\chi_Y > \chi_C$ sont dits attracteurs (effet –I) ;
- les atomes Y tels que $\chi_Y < \chi_C$ sont dits donneurs (effet +I).

Exemple : pour le chloroéthane, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$, l'atome de chlore exerce un effet –I sur la liaison carbone-carbone.

Les effets inductifs sont cumulatifs mais leur propagation s'atténue rapidement avec la distance. En général, il est considéré comme inexistant au-delà de trois liaisons σ .

● La **polarisabilité** d'une liaison covalente est la facilité avec laquelle le nuage électronique de la liaison se déforme sous l'influence d'un champ électrique extérieur à la molécule considérée.

Lors d'une réaction entre un substrat et un réactif, le champ électrique est créé par le réactif et/ou le solvant introduit dans le milieu réactionnel. C'est ce phénomène qui va permettre la rupture d'une liaison.

Les gros atomes sont plus polarisables que les petits atomes. Les électrons de liaison sont moins polarisables que les doublets d'électrons non liants. Une liaison multiple est plus polarisable qu'une liaison simple.

Effet mésomère

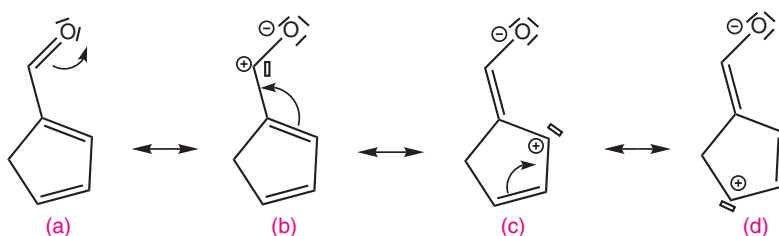
L'effet mésomère traduit la délocalisation électronique apparaissant lorsque des électrons π se trouvent en position conjuguée avec d'autres électrons π ou un hétéroatome possédant un doublet d'électrons non liant. Ce phénomène se produit à condition que tous les atomes y participant soient coplanaires.

Cela a pour conséquence l'écriture de **formes mésomères** ou **limites**. On dit qu'il y a **résonance** entre les différentes formes mésomères et on trace une flèche à double pointe entre elles.

Lors de l'écriture des formes mésomères, les liaisons doivent respecter les règles de notation de Lewis et les charges doivent, si possible, respecter les électronégativités des atomes concernés.

Aucune forme mésomère n'a d'existence physique ; elles doivent être considérées comme simultanée. La structure réelle de la molécule, dite **hybride de résonance**, est une sorte de moyenne entre ces différentes formes.

Exemple : différentes formes mésomères :



Hybride de résonance :



Il existe des critères pour identifier les formes mésomères les plus probables. Ainsi, dans l'exemple, la forme (a) qui contient le plus grand nombre de liaison covalente, et la forme (d) dont les charges sont les plus éloignées, sont les plus probables. En général, on écrit uniquement ces deux formes mésomères.

On admet qu'une molécule est d'autant plus stable que la délocalisation électronique est forte, donc que le nombre de formes mésomères est élevé. L'énergie potentielle de la molécule est inférieure à celle que l'on pourrait déduire du calcul à partir des énergies de liaison. La différence entre l'énergie calculée et l'énergie potentielle expérimentale est appelée énergie de résonance.

Compétition entre effet inductif et effet mésomère

Les effets inductifs se transmettent de proche en proche le long des liaisons σ des chaînes carbonées, mais leur intensité décroît très vite. Par contre, les effets mésomères peuvent se propager le long des enchaînements insaturés sur une distance assez longue.

Par conséquent, quand le même groupe a deux effets antagonistes, c'est l'effet mésomère qui l'emporte, sauf dans le cas des atomes d'halogène.

Exemples :

-I, +M	- I, - M	+ I	+ I, + M	-I, \pm M
X	NO ₂	R	O [⊖]	CH=CH ₂
OH, OR	CN	Na, Mg, Li		C ₆ H ₅
NH ₂	RCO			
O-CO-R	COOH			

R = groupe alkyle (CH₃, C₂H₅...)

Effet stérique

L'effet stérique traduit l'impénétrabilité des atomes. Chaque atome est entouré d'une région « interdite » dite sphère de van der Waals. L'approche de cette région se traduit par de fortes interactions déstabilisantes nommées effet de gêne stérique.

L'effet stérique augmente avec la taille des atomes. Il détermine la stabilité des conformations. Dans certains cas, l'effet stérique, par entrave à la libre rotation autour d'une liaison σ , peut annuler l'effet mésomère. Enfin, l'effet stérique joue un rôle fondamental dans les mécanismes réactionnels.

Transferts électroniques

Lors des réactions, il se produit des transferts électroniques entre les molécules de substrat et de réactif qui sont qualifiées de nucléophile / électrophile (termes déjà vus au paragraphe 5.1) ou de base de Lewis / acide de Lewis.

Une **base de Lewis** ou un **nucléophile** est une molécule susceptible de donner un doublet d'électrons.

Un **acide de Lewis** ou un **électrophile** est une molécule susceptible d'accepter un doublet d'électrons.

Les termes base de Lewis ou acide de Lewis sont liés à la constante d'équilibre de la réaction (aspect thermodynamique), tandis que les termes nucléophile ou électrophile sont liés à la vitesse de la réaction (aspect cinétique).

Ce sont des notions relatives. Par exemple, pour une réaction et des conditions expérimentales déterminées, un réactif sera d'autant plus nucléophile qu'il donnera d'autant plus vite son doublet d'électrons.

5.4. Rupture des liaisons. Intermédiaire réactionnels

Rupture des liaisons

Lorsque la rupture d'une liaison covalente s'effectue de façon à ce qu'un électron reste attaché à chacun des fragments, on dit qu'il y a **rupture homolytique**. Il y a alors formation de radicaux libres. La rupture de la liaison est provoquée par chauffage (on parle alors de

thermolyse) ou par irradiation (on parle alors de photolyse) avec parfois la présence d'une molécule qui joue le rôle d'amorceur (ou initiateur, promoteur) de radicaux libres.

Lorsque les deux électrons de la liaison covalente restent sur l'un des deux fragments après la rupture, on dit qu'il y a **rupture hétérolytique** (ou ionique). On obtient alors des ions.

Intermédiaires réactionnels

- Un **carbanion** est un anion dont la charge négative est portée par un carbone. Il adopte la forme d'un tétraèdre pointu.

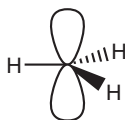
Exemple : CH_3^-



Tout effet électronique qui tend à diminuer la charge, stabilise un carbanion. En général, les carbanions sont trop instables pour pouvoir être isolés.

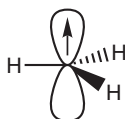
- Un **carbocation** possède un atome de carbone portant une lacune électronique. Il est plan, l'atome de carbone portant la charge positive est hybridé sp^2 . Il présente un défaut de deux électrons et est stabilisé par tout effet donneur.

Exemple : CH_3^+



- Un **carboradical** possède un atome de carbone portant un électron célibataire. Il est en général plan, ce qui correspond à un carbone hybridé sp^2 . Il présente un défaut d'un électron et est stabilisé par tout effet donneur.

Exemple : CH_3^\bullet

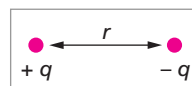


Rôle du solvant

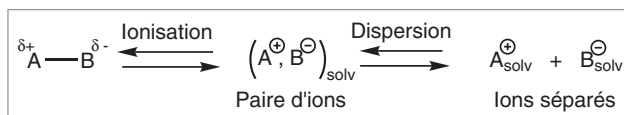
Les molécules organiques sont peu solubles dans l'eau. La plupart des réactions de la chimie organique se produisent dans des solvants autres que l'eau.

Les solvants sont caractérisés par deux grandeurs électriques : leur moment dipolaire μ et leur constante diélectrique ϵ_r . Cette dernière est inversement proportionnelle à l'attraction coulombienne f entre les ions de signes opposés, comme le montre la relation :

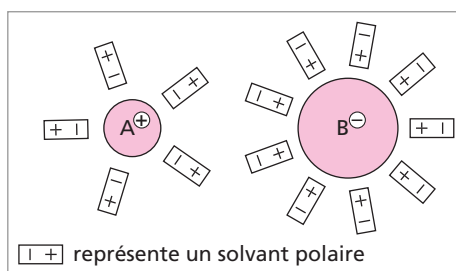
$$f = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2}$$



La solubilisation d'une molécule dans un solvant peut se faire selon deux processus successifs :



L'ionisation se produit d'autant plus facilement que le solvant est polaire pour donner une paire d'ions de contact. La dispersion correspond à la dissociation de la paire d'ions pour conduire à des ions solvatés séparément.



Le pouvoir ionisant d'un solvant est relié à son moment dipolaire et le pouvoir dispersant dépend de sa constante diélectrique (pour $\epsilon_r < 15$, le solvant est non dispersant). Si la constante diélectrique est élevée, les forces d'attraction entre les charges électriques sont faibles et la séparation des ions est facile ; c'est le cas de l'eau. Un solvant de forte constante diélectrique favorise donc la dissociation ionique. Les **solvants apolaires**, comme le cyclohexane, de faible constante diélectrique, sont quasiment inertes et permettent la réalisation de réactions radicalaires.

Un **solvant protique et polaire** (comme l'eau) permet la formation de liaison hydrogène. Par conséquent, ce type de solvant solvate bien les anions. Par contre, les **solvants aprotiques et polaires**, tels que l'acétone et le DMF, solvatent bien les cations grâce à leurs doublets d'électrons non liants.

Solvant	Catégorie	Moment dipolaire μ (D)	Constante diélectrique ϵ_r (25°C)
eau H ₂ O	protique polaire	1,85	78,5
méthanol CH ₃ OH	protique polaire	1,70	32,5
éthanol, CH ₃ CH ₂ OH	protique polaire	1,69	24,3
acétonitrile CH ₃ CN	aprotique polaire	3,92	36,2
diméthylformamide (DMF) HCON(CH ₃) ₂	aprotique polaire	3,82	36,7

Solvant	Catégorie	Moment dipolaire $\mu(\text{D})$	Constante diélectrique ϵ_r (25°C)
diméthylsulfoxyde (DMSO) CH_3SOCH_3	aprotique polaire	3,96	49
acétone CH_3COCH_3	aprotique polaire	2,88	20,7
hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$	aprotique polaire	4,3	30
diéthyléther $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	aprotique apolaire	0	4,3
cyclohexane C_6H_{12}	aprotique apolaire	0	2,1

5.5. Description d'un mécanisme réactionnel

Mécanisme réactionnel

Le mécanisme d'une réaction ou mécanisme réactionnel représente la suite chronologique des étapes ou actes élémentaires se produisant lors de la transformation d'un substrat en produit.

Un mécanisme réactionnel est établi à la suite d'hypothèses formulées en accord avec les résultats expérimentaux. Il décrit en détail la position de tous les atomes et de toutes les molécules, la nature et l'importance des interactions entre atomes, l'énergie du système, la vitesse de toutes les étapes élémentaires (en tenant compte de l'étape cinétiquement déterminante)... à chaque instant. En général, on indique la structure des intermédiaires réactionnels, les liaisons qui se forment ou se rompent et la facilité avec laquelle cela se produit.

Formalisme des flèches

Lors de l'écriture du mécanisme d'une réaction, des flèches représentent le déplacement des électrons. Une flèche \curvearrowright pour le déplacement d'un doublet d'électrons et une demi-flèche \frown pour le déplacement d'un seul électron. La pointe de la flèche est orientée vers l'atome qui reçoit les électrons.

Schéma réactionnel

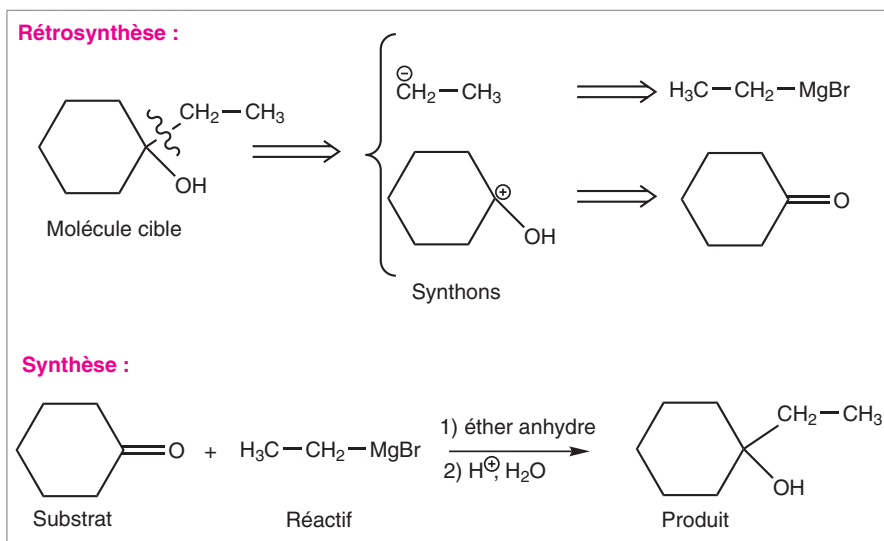
Dans certains cas, un schéma réactionnel est proposé à la place d'un mécanisme réactionnel. Un schéma réactionnel représente le déplacement des doublets d'électrons sans tenir compte de la chronologie exacte.

Rétrosynthèse

La rétrosynthèse ou l'analyse rétrosynthétique consiste à partir de la molécule que l'on souhaite synthétiser (appelée **molécule cible**) et de la couper en fragments de plus en plus simples (nommés **synthons**), à partir desquels on pourra la reconstituer. Les synthons peuvent porter des charges positive ou négative (cas des réactions hétérolytiques) et sont des entités fictives. Tout le processus de l'analyse rétrosynthétique est hypothétique mais

facilite la recherche des réactifs nécessaires pour synthétiser la molécule cible. La coupure des liaisons est représentée par $\text{---}\{\text{---}$ et le passage d'une étape hypothétique à une autre est symbolisé par \Rightarrow

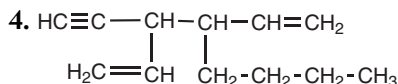
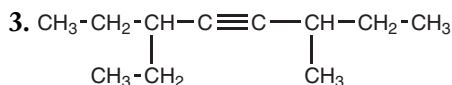
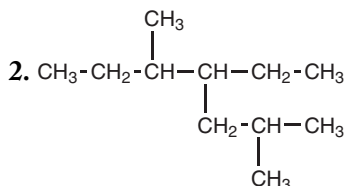
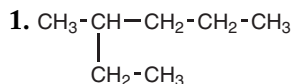
Exemple :



ÉNONCÉS

Exercice 1 Des hydrocarbures

Nommer les composés suivants en respectant les règles de la nomenclature officielle.



Exercice 2 Formules topologiques

Donner la formule topologique des composés suivants :

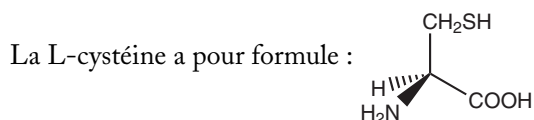
- Propan-2-ol
- Éthoxypropane
- 3-méthylhex-4-én-2-one
- 1-éthylbutylamine

Exercice 3 La cyclohexylamine et l'aniline (*d'après CAPES 1998*)

La formule brute de la cyclohexylamine est $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ et celle de l'aniline est $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

- Donner la formule développée de la cyclohexylamine et de l'aniline en utilisant l'approche schématisée de Lewis.
- Représenter en perspective les deux conformères les plus stables de la cyclohexylamine ; faire apparaître toutes les liaisons. Les deux conformères possèdent-ils le même niveau énergétique ?
- Écrire une formule mésomère de l'aniline.

Exercice 4 La L-cystéine (d'après CAPES 1997)



1. Indiquer en la justifiant la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique.
2. Représenter la L-cystéine dans la convention de Fischer.
3. Nommer la fonction chimique portée par la chaîne latérale de la L-cystéine.

Exercice 5 Le raisin (d'après CAPES 1996)

Les principaux acides présents dans le raisin sont :

- l'acide tartrique (acide 2,3-dihydroxybutanedioïque)
- l'acide malique (acide 2-hydroxybutanedioïque)
- l'acide citrique (acide 3-carboxy-3-hydroxypentanedioïque)

1. Écrire les formules semi-développées de ces trois acides.
2. Pour chacun d'eux, indiquer le nombre de stéréoisomères de configuration et préciser s'ils sont chiraux. Donner la représentation de Cram de chacun d'eux. Préciser, en justifiant la réponse, les configurations absolues des atomes de carbone asymétriques.
3. Dans le cas de l'acide tartrique, on donne les pouvoirs rotatoires spécifiques des différents stéréoisomères, notés A, B et C :

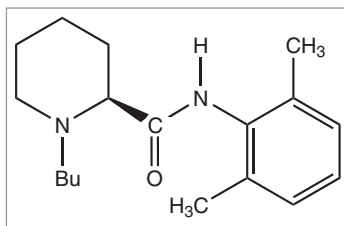
$$A : [\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = +12^\circ; \quad B : [\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = -12^\circ; \quad C : [\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = 0^\circ$$

- a. Indiquer les relations de stéréoisomérisie existant entre les composés A, B et C.
- b. La connaissance des pouvoirs rotatoires permet-elle de prévoir les structures spatiales des trois stéréoisomères ? Conclure.
- c. Donner la représentation de Fischer et de Newman du stéréoisomère achiral.

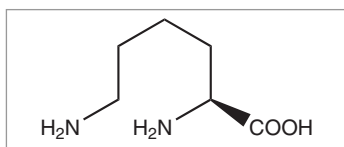
Exercice 6 La bupivacaïne et la lysine (d'après CAPES 1999)

On donne la formule de la bupivacaïne (A) et de la (L)-lysine (B) :

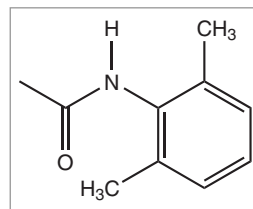
A :



B :



1. Combien de stéréoisomères de configuration présentent ces molécules ?
2. D'une manière générale, donner le nombre maximum de stéréoisomères de configuration pour un composé possédant n atomes asymétriques.
3. Représenter la (L)-lysine en projection de Fischer et donner, en la justifiant, la configuration absolue du (ou des) atome(s) de carbone asymétrique.
4. Préciser la signification des qualificatifs (L) et lévogyre (l) utilisés à propos de la lysine.
5. Rappeler la signification du terme racémate ou mélange racémique.
6. Dans la lévobupivacaïne, le fragment structural suivant est plan :
Le justifier par la représentation de formules mésomères.



SOLUTIONS

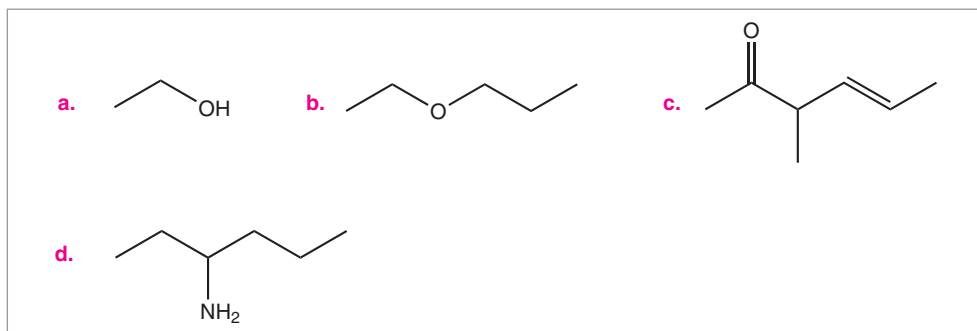
1 1. 3-méthylhexane. Pour numéroter la chaîne principale, on choisit le sens qui attribue le plus petit chiffre au substituant méthyle.

2. 4-éthyl-2,5-diméthylheptane. La chaîne principale contient sept atomes de carbone. On numérote la chaîne de façon à avoir la somme des indices des substituants la plus petite.

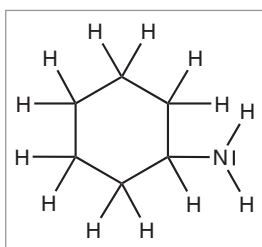
3. 3-éthyl-6-méthyl-4-yne. La somme des indices des substituants est la même que l'on numérote dans un sens ou dans l'autre la chaîne principale. C'est donc le substituant le premier nommé qui doit avoir le plus petit indice.

4. 3-butyl-4-éthynylhexa-1,5-diène. La chaîne principale doit contenir le nombre maximal de liaisons multiples. Comme on a le choix entre une chaîne principale contenant une double et une triple liaison ou deux doubles liaisons, les règles de nomenclature indiquent qu'il faut choisir la chaîne contenant le plus grand nombre de doubles liaisons.

2 Les formules topologiques des différentes molécules sont les suivantes :

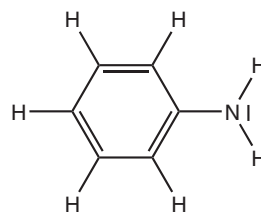


3 1. La formule développée de la cyclohexylamine est :

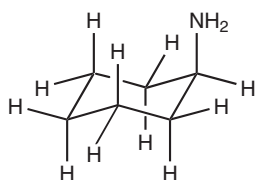


Selon l'approche schématique de Lewis, on représente aussi le doublet d'électrons libre de l'atome d'azote.

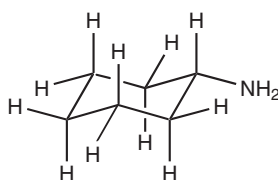
D'après la formule brute de l'aniline, cette molécule contient un cycle aromatique. La formule développée de l'aniline est :



2. Les deux conformations les plus stables de la cyclohexylamine sont les conformations chaise. Le groupe amino peut être en position axiale ou équatoriale :



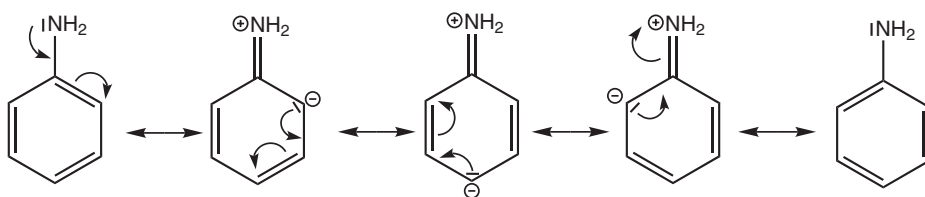
NH₂ en position axiale



NH₂ en position équatoriale

Lorsque le groupe amino est en position équatoriale, l'encombrement stérique est moins important. La conformation chaise comportant le groupe amino en position équatoriale est le conformère au niveau énergétique le plus bas donc le plus stable.

3. Il y a délocalisation du doublet d'électrons libre de l'atome d'azote avec les électrons π du cycle benzénique :

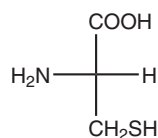


4 1. L'ordre de priorité des groupes substituants portés par l'atome de carbone asymétrique est :
 $-\text{NH}_2 > -\text{CH}_2\text{SH} > -\text{COOH} > -\text{H}$.

La L-cystéine a la configuration R.

2. La représentation de Fischer de la L-cystéine est :

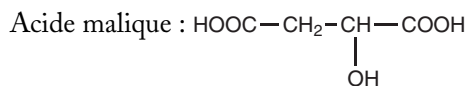
La lettre L signifie que le groupe $-\text{NH}_2$ est situé à gauche sur la représentation de Fischer.



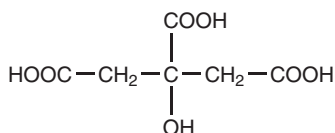
3. La fonction chimique portée par la chaîne latérale de la L-cystéine est la fonction thiol $-\text{SH}$ (voir paragraphe sur les protéines chapitre 16).

5 1. Les formules semi-développées de ces trois acides sont données ci-dessous.

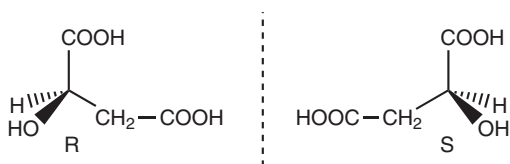
Acide tartrique : $\text{HOOC}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$



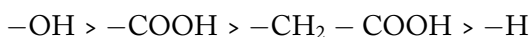
Acide citrique. Il contient 3 fonctions acides carboxyliques :



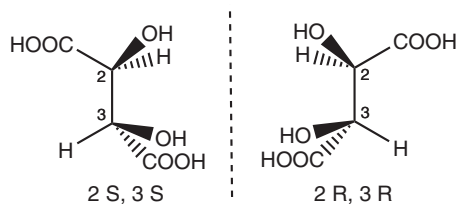
2. L'acide malique est une molécule chirale, dédoublable en deux énantiomères :



avec l'ordre de priorité décroissant des substituants :



L'acide tartrique a deux atomes de carbone asymétriques. Il peut posséder $2^2 = 4$ stéréoisomères, mais comme il y a un plan de symétrie dans la molécule, il n'y a que trois stéréoisomères. Deux stéréoisomères sont chiraux :

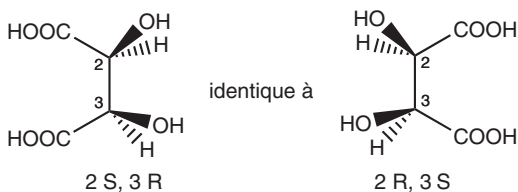


avec l'ordre de priorité décroissant des substituants :

pour C^2 : $-\text{OH} > -\text{COOH} > -\text{C}^3 > -\text{H}$

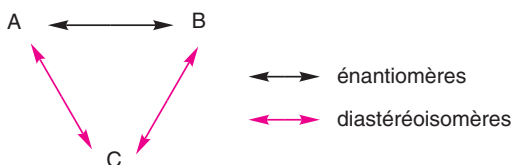
pour C^3 : $-\text{OH} > -\text{COOH} > -\text{C}^2 > -\text{H}$

Et le composé méso qui possède un plan de symétrie est achiral :



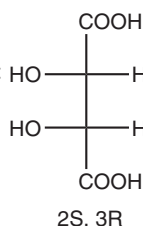
La molécule d'acide citrique est achirale. Elle est superposable à son image dans un miroir plan car elle possède deux groupes substituants identiques.

3. a. Les relations de stéréoisomérisie existant entre les composés A, B et C sont :

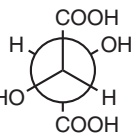


b. La connaissance des pouvoirs rotatoires ne permet pas de prévoir les structures spatiales des trois stéréoisomères. On peut seulement dire que A et B correspondent aux deux stéréoisomères chiraux de l'acide tartrique. Et le composé C correspond au composé méso.

c. La représentation de Fischer du composé méso est :



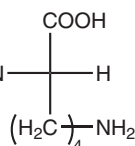
La représentation de Newman du composé méso est :



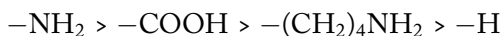
6 1. Ces molécules présentent chacune deux stéréoisomères de configuration car elles possèdent un seul atome de carbone asymétrique.

2. Pour un composé possédant n atomes asymétriques, il peut y avoir au maximum 2^n stéréoisomères de configuration.

3. (L)-lysine en projection de Fischer est :



La configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique est (S) compte tenu de l'ordre de priorité décroissant des groupes substituants :



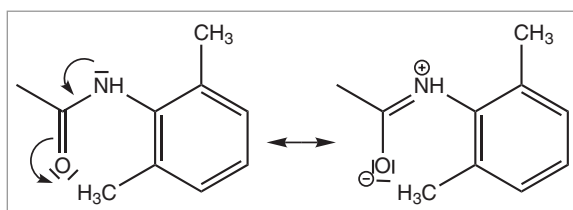
4. La lettre (L) correspond à la position du groupe $-\text{NH}_2$ situé à gauche sur la projection de Fischer de la (L)-lysine.

Le terme lévogyre ou le signe $(-)$ signifie que la molécule fait dévier le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement qui la traverse vers la gauche (pour un observateur situé face à la source lumineuse). Le pouvoir rotatoire de cette molécule sera précédé du signe négatif.

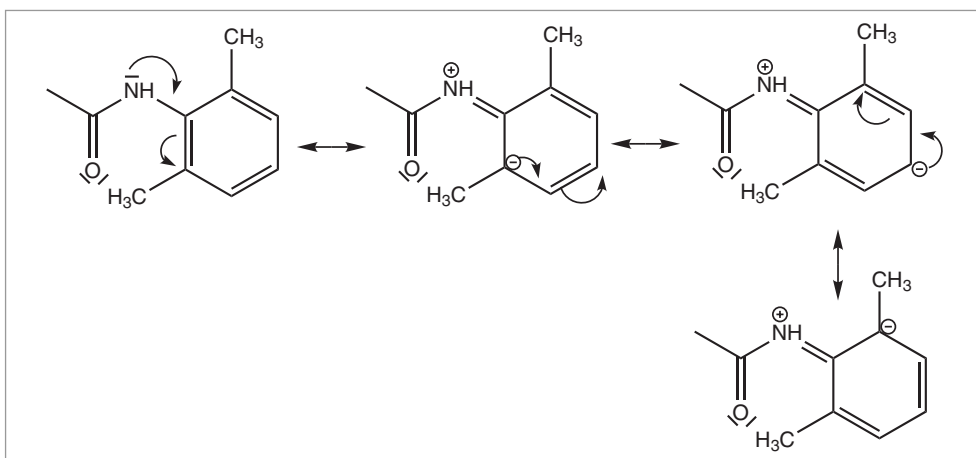
5. Le terme racémate ou mélange racémique correspond à un mélange équimolaire des deux énantiomères.

6. Il y a plusieurs possibilités de délocalisation électronique pour expliquer que ce fragment structural est plan :

– soit délocalisation du doublet libre de l'atome d'azote avec la double liaison $\text{C}=\text{O}$:



– soit délocalisation du doublet libre de l'atome d'azote avec les électrons π du cycle aromatique :



Les hydrocarbures

Les principales réactions se produisant sur les hydrocarbures sont les S_R sur les hydrocarbures saturés, les réactions d'hydrogénation, A_E , A_R et d'oxydation sur les hydrocarbures insaturés, la réaction de Diels Alder sur les diènes conjugués et les S_E sur les hydrocarbures aromatiques.

1. Les alcanes	506
1.1. Structure et propriétés physiques des alcanes	506
1.2. Réactivité de la liaison simple carbone-carbone	506
1.3. Réaction de substitution radicalaire (S_R)	506
1.4. Combustion	508
2. Les alcènes	508
2.1. Structure et propriétés physiques des alcènes	508
2.2. Réactivité de la double liaison carbone-carbone	509
2.3. Réactions d'addition	509
2.4. Réactions d'oxydation ménagée	513
2.5. Réaction d'oxydation avec clivage de la molécule	515
3. Les diènes conjugués	516
3.1. Structure des diènes conjugués	516
3.2. Réactivité des diènes conjugués	516
3.3. Réaction de Diels-Alder	517
4. Les alcynes	518
4.1. Structure et propriétés physiques des alcynes	518
4.2. Réactivité de la triple liaison carbone-carbone	519
4.3. Réactions d'addition	519
4.4. Réactions d'oxydation	521
4.5. Réactions de réduction	521
4.6. Réactions spécifiques aux alcynes vrais	521
5. Les hydrocarbures aromatiques : les arènes	522
5.1. Structure et propriétés physiques des arènes	522
5.2. Réactivité du cycle aromatique	523
5.3. Réactions d'addition	523
5.4. Réactions de substitution électrophile (S_E)	524
5.5. Réactions de Friedel et Crafts (S_E)	526
5.6. Réactions de polysubstitution électrophile (S_E)	528
5.7. Réactions de substitution nucléophile (S_N)	530
5.8. Réactions d'oxydation	530

1. LES ALCANES

1.1. Structure et propriétés physiques des alcanes

Les alcanes ont pour formule brute C_nH_{2n+2} . Tous les atomes de carbone présentent un état d'hybridation sp^3 . Les liaisons C—C et C—H sont des liaisons simples σ ($d_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$ et $d_{C-H} = 1,09 \text{ \AA}$). À l'état naturel, sous 25°C et 1 atm, les alcanes sont sous forme de gaz pour n compris entre 1 et 4 ; liquides à partir de $n = 5$ et solides au delà de $n = 16$. Dans une série homologue, les constantes physiques (point d'ébullition, point de fusion) augmentent régulièrement avec n . À n identique, la ramification a pour conséquence de diminuer ces constantes physiques.

Les alcanes sont insolubles dans l'eau, ils sont miscibles à un grand nombre de solvants organiques apolaires et ils constituent des solvants pour de nombreux composés organiques. Les alcanes, liquides ou solides, ont une densité voisine de 0,7.

1.2. Réactivité de la liaison simple carbone-carbone

Les alcanes sont très peu réactifs, donc très stables. C'est pour cette raison qu'ils sont aussi appelés paraffines (sans affinité chimique). Le produit vendu sous le nom de paraffine est un mélange d'hydrocarbures saturés à longue chaîne.

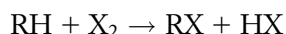
Comme les alcanes sont saturés, il pourra se produire des réactions mettant en jeu :

- la coupure de la liaison C—H \Rightarrow réactions de substitution
- la coupure de la liaison C—C \Rightarrow réactions de dégradation (craquage, combustion).

La rupture de ces liaisons se fait de façon homolytique et les intermédiaires réactionnels sont des radicaux libres.

1.3. Réaction de substitution radicalaire (S_R)

L'équation-bilan de la réaction de monohalogénéation d'un alcane RH est :



• Mécanisme

Il s'agit d'une réaction en chaîne comportant trois étapes dont le mécanisme général est le suivant :

- **Amorçage (ou initiation) :** $X_2 \xrightarrow[\text{(ou } h\nu\text{)}]{\Delta} 2X^\bullet$
- **Propagation :**
$$\begin{cases} X^\bullet + RH \rightarrow R^\bullet + HX \\ X_2 + R^\bullet \rightarrow RX + X^\bullet \end{cases}$$

C'est la première étape de la réaction de propagation qui constitue l'étape cinétiquement limitante.

- **Terminaison ou rupture :**
$$\begin{cases} 2X^\bullet \xrightarrow{M} X_2 \\ 2R^\bullet \xrightarrow{M} R_2 \\ X^\bullet + R^\bullet \xrightarrow{M} RX \end{cases}$$

La molécule M est dite partenaire de choc et a pour rôle d'absorber, sous forme d'énergie cinétique, l'énergie dégagée lors de la recombinaison des radicaux.

En dehors de l'amorçage thermique (symbolisé par Δ) ou photochimique (symbolisé par $h\nu$), il est possible d'utiliser des initiateurs (ou promoteurs) de radicaux tels que les peroxydes ROOR ou l'AIBN (2,2'-azodi(2-méthylpropanenitrile)) qui vont induire la formation de radicaux. Et à la place du dichlore, le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 peut être utilisé comme source de chlore.

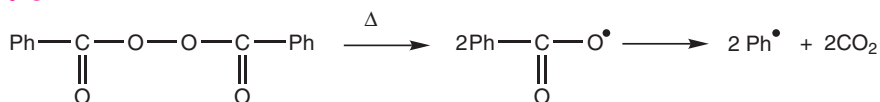
• **Cas du peroxyde :**



Ensuite la réaction se poursuit par l'étape de propagation décrite précédemment.

Si l'on utilise le peroxyde de benzoyle et le chlorure de sulfuryle, les étapes d'initiation et de propagation se déroulent de la façon suivante :

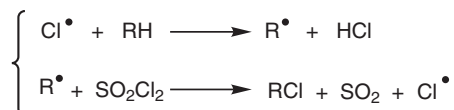
Amorçage :



Transfert :

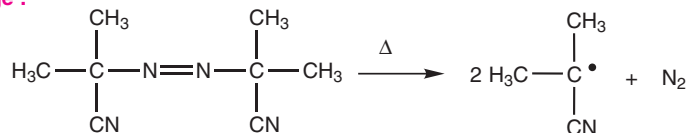


Propagation :

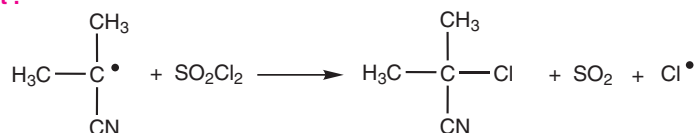


• **Cas de l'AIBN :**

Amorçage :



Transfert :



• Caractéristiques de la réaction

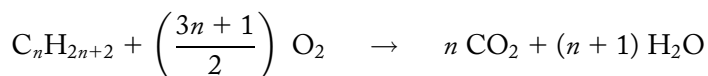
Lorsqu'il y a un excès d'halogène par rapport à l'alcane, il se produit des polysubstitutions et on obtient un mélange de produits polyhalogénés.

La sélectivité de la réaction de S_R , sous contrôle cinétique, dépend de :

- **la nature de l'halogène** : la réactivité croît dans l'ordre I_2 , Br_2 , Cl_2 , F_2 . En pratique, la réaction ne se produit qu'avec le dibrome et le dichlore. Le difluor, trop réactif, entraîne des réactions non contrôlables de destruction de la molécule et le diiode ne se substitue pas. La chloration est une réaction plus rapide que la bromation. C'est pourquoi il est plus facile d'obtenir des produits monobromés que monochlorés ;
- **la nature de l'alcane** : la stabilité des carboradicaux formés décroît dans l'ordre tertiaire, secondaire et primaire. Lors de la monobromation, le produit majoritaire formé correspond au carboradical le plus stable. En revanche, lors de la monochloration, il se forme un mélange de produits. Le dibrome est dit plus **sélectif** que le dichlore ;
- **la température** : la sélectivité est meilleure aux plus basses températures.

1.4. Combustion

Les alcanes se décomposent selon la réaction :



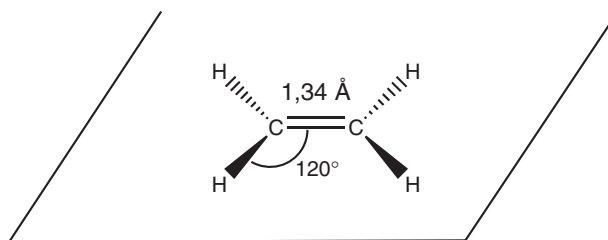
Cette réaction de combustion exothermique est à la base de l'utilisation des alcanes comme combustible pour le chauffage (gaz naturel, mazout) et les moteurs (essence).

2. LES ALCÈNES

2.1. Structure et propriétés physiques des alcènes

Les alcènes, encore appelés oléfines, ont pour formule brute C_nH_{2n} et contiennent une double liaison $C=C$ formée d'une liaison σ et d'une liaison π . Les carbones de la double liaison sont à l'état d'hybridation sp^2 .

Exemple : éthylène ou éthène



La molécule d'éthène est plane. La distance entre les deux atomes de carbone de la double liaison est de 1,34 Å et les angles autour des atomes de la double liaison sont voisins de 120°

Les alcènes sont gazeux pour n compris entre 2 et 4 et liquides de $n = 5$ à $n = 18$. Leurs constantes physiques (point d'ébullition, point de fusion) sont voisines de celles des alcanes. Les alcènes sont très peu solubles dans l'eau et solubles dans les autres hydrocarbures.

2.2. Réactivité de la double liaison carbone-carbone

Comme les alcènes sont des composés insaturés, ils possèdent un site nucléophile : la double liaison carbone-carbone. Ils peuvent donc subir des réactions d'addition par rupture de la liaison π . Suivant la nature du réactif, il existe plusieurs types d'addition :

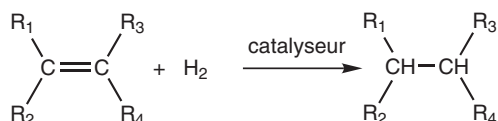
- hydrogénation en catalyse hétérogène
- si le réactif est un électrophile \Rightarrow addition électrophile (A_E)
- si le réactif est un radical libre \Rightarrow addition radicalaire (A_R)

La réactivité de la liaison π rend possible également des réactions d'oxydation qui entraînent, dans certains cas, la rupture des liaisons π et σ .

2.3. Réactions d'addition

Hydrogénation catalytique

La réaction d'hydrogénation catalytique est une réaction d'addition qui a lieu en présence d'un catalyseur solide. L'équation bilan est :



avec R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentant des groupes alkyles ou des atomes d'hydrogène.

Les catalyseurs utilisés sont le platine, le nickel de Sabatier, le nickel de Raney, ou le palladium sur charbon (Pd/C).

La réaction d'hydrogénation permet de déterminer le nombre de liaisons multiples des molécules et elle est utilisée dans l'industrie pour transformer les huiles végétales liquides (composés insaturés) en graisses solides (composés saturés) lors de la fabrication des margarines.

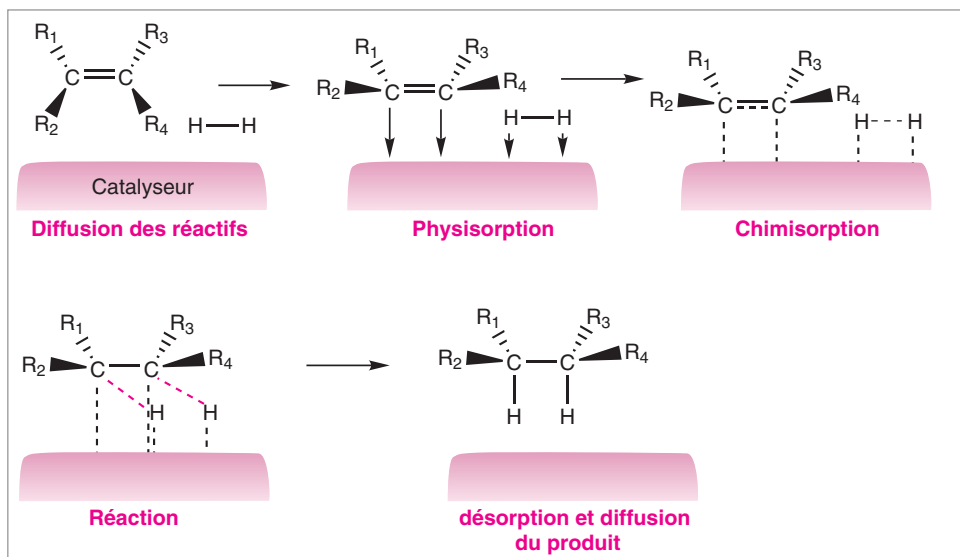
• Mécanisme

Le mécanisme de cette réaction en catalyse hétérogène est le suivant :

- **diffusion** des réactifs vers la surface du catalyseur ;
- **adsorption** du substrat et du réactif à la surface du catalyseur. L'adsorption s'effectue en deux étapes. Il y a d'abord **physisorption** c'est-à-dire adsorption sans création de

liaison. Puis, la **chimisorption** se produit, correspondant à l'établissement de liaisons chimiques entre la surface du catalyseur et les réactifs ;

- **réaction chimique** entre les molécules adsorbées ;
- **désorption** des produits ;
- **diffusion** des produits loin de la surface du catalyseur.

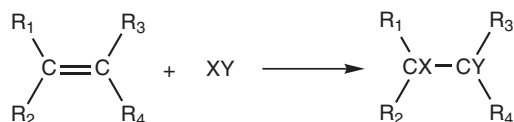


• Stéréochimie de la réaction

Comme les deux atomes d'hydrogène se fixent du même côté de la double liaison, il s'agit d'une **addition syn** (ou **cis-addition**). La réaction est donc **stéréospécifique** ou plus précisément **diastéréospécifique**. Si le ou les atomes de carbone devenus sp^3 sont asymétriques, les produits sont obtenus dans les proportions du mélange racémique.

Additions électrophiles (A_E) de composés halogénés

L'équation bilan de la réaction est :

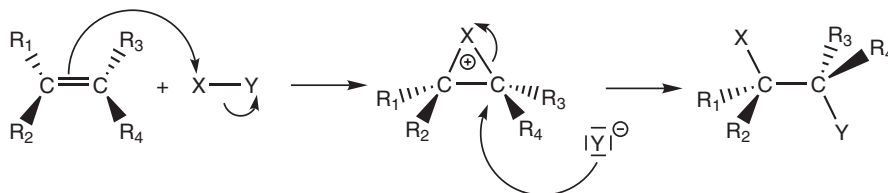


avec X = atome d'halogène et Y = X, autre atome d'halogène ou OH.

En pratique, le difluor trop réactif n'est pas utilisé car il détruit l'alcène. La réaction d'addition du dibrome est utilisée comme test de caractérisation d'hydrocarbures insaturés.

• Mécanisme

Le mécanisme réactionnel fait intervenir comme intermédiaire réactionnel un ion ponté :

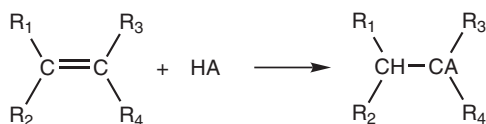


• Stéréochimie :

L'étape cinétiquement limitante est la formation de l'ion ponté appelé ion halonium. Lors de la deuxième étape, le nucléophile Y^- attaque un des atomes de carbone, en anti de l'ion ponté. La réaction est dite **stéréospécifique anti**.

Additions électrophiles (A_E) de composés de type $H-A$

L'équation bilan est :

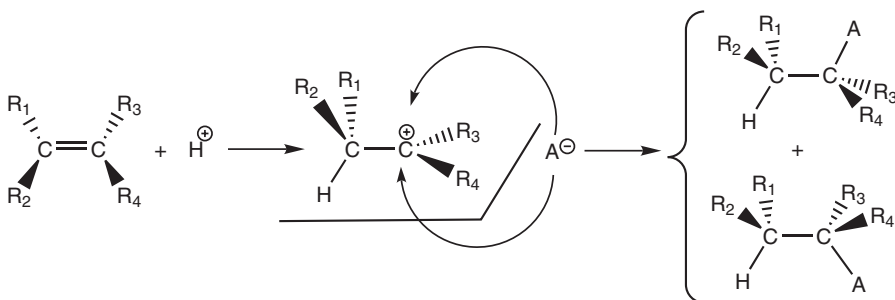


avec $A = X, OH, SH \dots$

Dans le cas de la réaction d'hydratation, la réaction est réalisée en présence d'un catalyseur acide tel que H_2SO_4 ou H_3PO_4 .

• Mécanisme

Lors du mécanisme réactionnel, il y a formation d'un carbocation comme intermédiaire réactionnel :



• Régiosélectivité

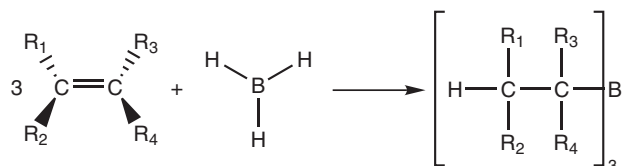
Le proton H^+ se fixe préférentiellement sur un des atomes de carbone de la double liaison, la réaction est régiosélective. Pour savoir quel carbocation est formé, on applique la règle de Markovnikov.

Règle de Markovnikov : Lors de l'addition d'un composé de type HA sur un alcène dissymétrique, la protonation initiale conduit à la formation du carbocation le plus stable. A^- se fixe donc sur le carbone le plus substitué.

Additions électrophiles (A_E) du borane

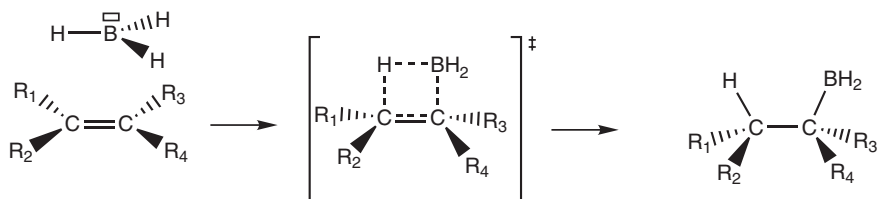
Le borane BH₃ est une molécule qui possède un site électrophile au niveau de l'atome de bore. À l'état pur, il est sous forme de dimère B₂H₆ et, dans l'éthoxyéthane ou le tétrahydrofurane, sous forme d'un adduit borane-éther.

La réaction d'hydroboration conduit à la formation d'un trialkylborane :



• Mécanisme

Le mécanisme de la réaction d'hydroboration ne fait pas apparaître d'intermédiaire réactionnel isolable. C'est un mécanisme concerté où intervient un état de transition à quatre centres :



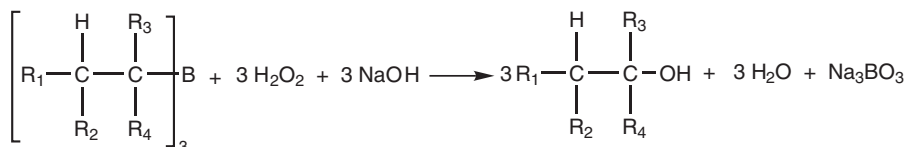
• Régiosélectivité et stéréochimie de la réaction

Comme l'atome d'hydrogène et BH₂ s'additionne du même côté du plan de la double liaison C = C, il s'agit d'une **addition syn**.

Lors de l'addition du borane sur un alcène dissymétrique, l'atome de bore se fixe sur l'atome de carbone le moins substitué. La réaction est donc régiosélective.

• Oxydation du trialkylborane

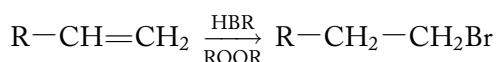
Le trialkylborane peut ensuite être oxydé en alcool par une solution aqueuse basique de peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) :



Cette réaction se produit avec rétention de configuration de l'atome de carbone lié à l'atome de bore. L'alcool synthétisé est de **régiosélectivité anti-Markovnikov**.

Additions radicalaires (A_R)

Ces réactions se produisent surtout avec le bromure d'hydrogène :



• Mécanisme

Il s'agit de réactions en chaîne comportant trois étapes dont le mécanisme général est le suivant :

– Amorçage (ou initiation) : $\text{ROOR} \xrightarrow{\Delta} 2\text{RO}^\bullet$

– Transfert : $\text{RO}^\bullet + \text{HBr} \rightarrow \text{ROH} + \text{Br}^\bullet$

– Propagation :
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br} + \text{HBr} \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br} + \text{Br}^\bullet \end{array} \right.$$

– Terminaison (ou rupture) :
$$\left\{ \begin{array}{l} 2\text{Br}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M} \\ \text{ou} \\ 2\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ | \\ \text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} \end{array} \end{array} \right.$$

M est une molécule du milieu réactionnel, appelé partenaire de choc, qui absorbe l'énergie des deux radicaux Br^\bullet .

• Régiosélectivité

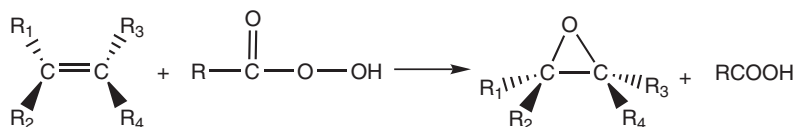
Ces réactions aboutissent à la formation d'un **produit anti-Markovnikov**. C'est ce qu'on appelle l'effet Kharasch (ou effet peroxyde).

Effet Kharasch : Lors de l'addition radicalaire de HBr sur un alcène dissymétrique, il y a création du carboradical le plus stable, c'est-à-dire que l'atome d'hydrogène se fixe sur le carbone le plus substitué.

2.4. Réactions d'oxydation ménagée

Formation et ouverture d'époxydes

La réaction entre $\text{C}=\text{C}$ et un acide peroxyacétylique (ou peracide) conduit à la formation d'un époxyde (ou oxacyclopropane) :



L'acide métachloroperbenzoïque (MCPBA) et l'acide trifluoroperacétique sont les peracides les plus utilisés. Il est possible d'effectuer cette réaction avec le dioxygène de l'air, en présence d'un catalyseur à base d'argent.

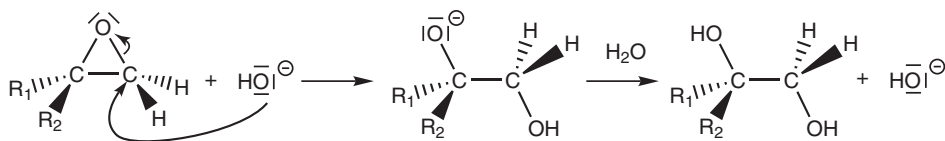
• Régiosélectivité et stéréochimie de l'époxydation

Lors de cette réaction d'oxydation, la stéréochimie de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ est conservée. Si le substrat possède plusieurs doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$, c'est sur la double liaison la plus nucléophile que l'époxydation a lieu.

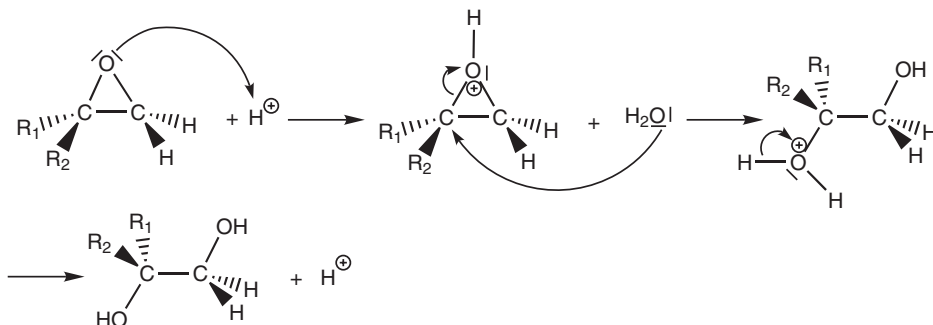
• Hydrolyse de l'époxyde

L'hydrolyse de l'époxyde en catalyse acide ou basique conduit à un **diol**. C'est en général une **addition anti** qui se déroule selon un **mécanisme S_N2** :

– catalyse basique :



– catalyse acide :



Avant attaque de l'eau, il peut se produire une ouverture du cycle, si le carbocation formé est stable. Le mécanisme de la réaction est alors une S_N1 et il n'y a plus de stéréosélectivité.

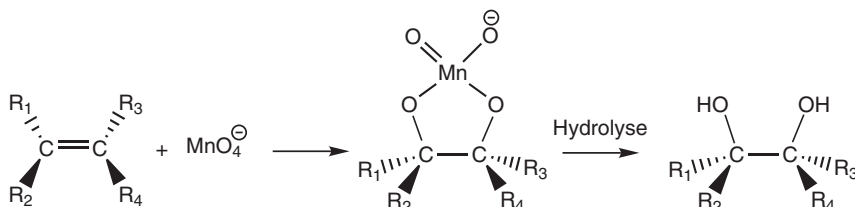
Remarque : les réactions S_N1 et S_N2 sont décrites en détail dans le chapitre 14 consacré aux halogénoalcanes.

Cycloaddition

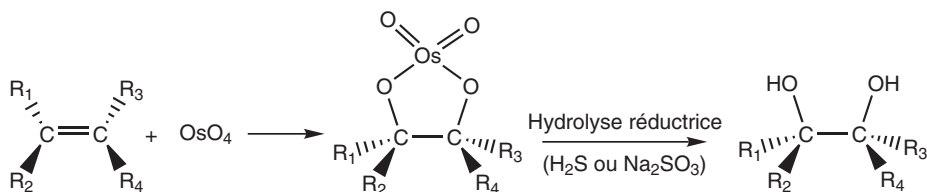
L'action du permanganate de potassium (utilisé à froid, à pH neutre ou basique) ou du tétraoxyde d'osmium sur la C=C, suivie d'une hydrolyse, conduit à la formation d'un **diol**.

• Mécanisme

Le mécanisme de la réaction est une addition avec formation d'un ester métallique cyclique :



Dans le cas du tétraoxyde d'osmium, l'hydrolyse est effectuée en milieu réducteur :

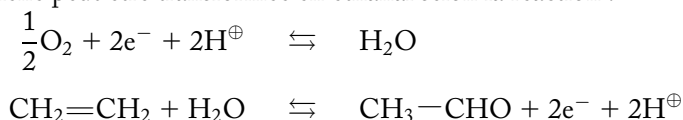


• Stéréochimie de la réaction

Les deux groupes hydroxyles s'additionnent du même côté. La réaction a la **stéréospécificité syn**.

Oxygénation catalytique

Dans l'industrie l'éthylène peut être transformée en éthanal selon la réaction :



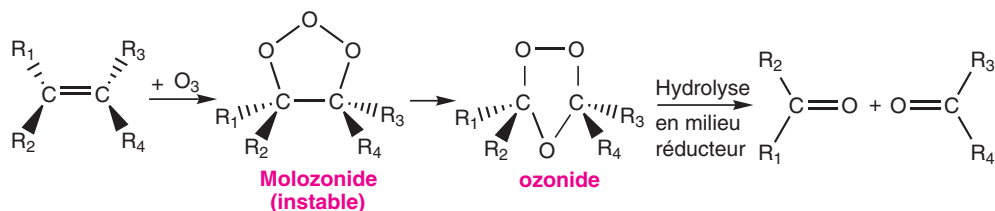
L'équation-bilan est : $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow[\text{PdCl}_2]{\text{CuCl}_2} \text{CH}_3-\text{CHO}$

Cette réaction qui est réalisée à 120 °C et sous une pression de quelques bars est connue sous le nom de **procédé Wacker-Hoechst**.

2.5. Réaction d'oxydation avec clivage de la molécule

Ozonolyse

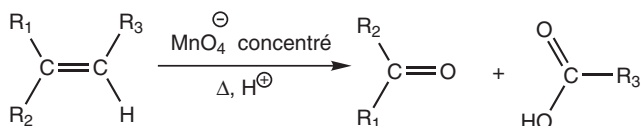
L'ozone est un oxydant puissant qui réagit facilement, à basse température, avec une double liaison C=C pour donner, après hydrolyse en milieu réducteur des aldéhydes et/ou des cétones :



Le milieu réducteur est obtenu en utilisant soit du zinc en milieu aqueux acide (acide acétique), soit du diméthylsulfure (CH₃)₂S. En absence de réducteur, les aldéhydes éventuellement formés sont oxydés en acides carboxyliques.

Action du permanganate concentré et chaud

L'action du permanganate de potassium en milieu concentré, acide et à température élevée conduit à la formation de cétones et/ou d'acides carboxyliques, mais jamais d'aldéhydes :

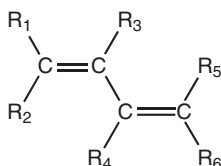


À la place du permanganate, il est possible d'utiliser du bichromate en milieu acide sulfurique (appelé mélange sulfo-chromique).

3. LES DIÈNES CONJUGUÉS

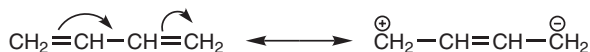
3.1. Structure des diènes conjugués

Les diènes conjugués possèdent deux doubles liaisons carbone-carbone en positions conjuguées, c'est-à-dire séparées par une liaison simple carbone-carbone :



Les deux électrons π des deux doubles liaisons sont délocalisés dans un nuage électronique autour des trois liaisons de la molécule. La liaison centrale σ a un caractère partiel de double liaison.

Exemple : buta-1,3-diène :



3.2. Réactivité des diènes conjugués

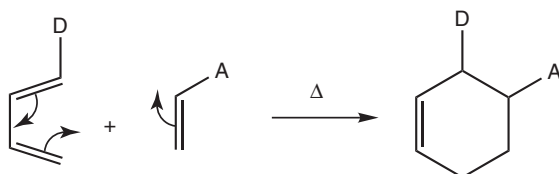
La réactivité des diènes conjugués est comparable à celle des alcènes à condition de tenir compte de la structure particulière de l'intermédiaire réactionnel qui peut être stabilisé par effet mésomère. Toutes les réactions que nous venons de voir avec les alcènes peuvent évidemment se produire avec les diènes. Cependant, une réaction particulière connue sous le nom de la réaction de Diels-Alder peut avoir lieu avec les diènes conjugués.

3.3. Réaction de Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder se produit, par simple chauffage, entre les diènes conjugués ayant la configuration (*s-cis*) et un alcène (appelé alors diénophile).

• Mécanisme

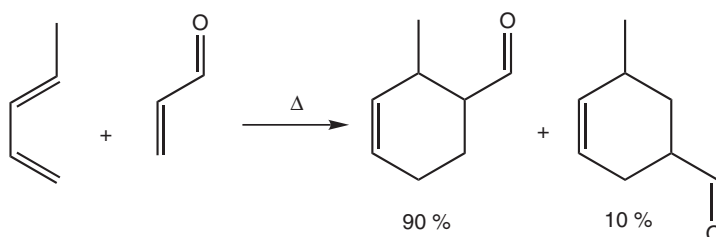
Lors de cette réaction, un composé cyclique est formé selon un mécanisme de transfert électronique circulaire concerté à six centres :



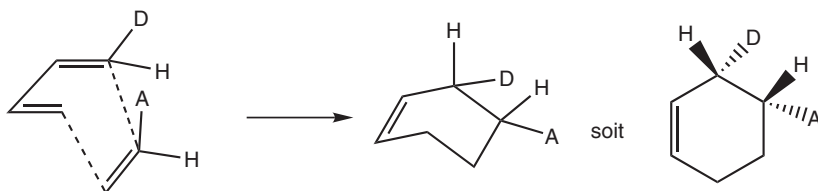
Il s'agit d'une cycloaddition qui se fait sans l'intervention d'intermédiaire réactionnel. La réaction est plus facile avec un diène riche en électrons (possédant des substituants électrodonneurs D) et un diénophile pauvre en électrons (c'est-à-dire possédant des substituants électroattracteurs A).

• Régiosélectivité et stéréochimie de la réaction

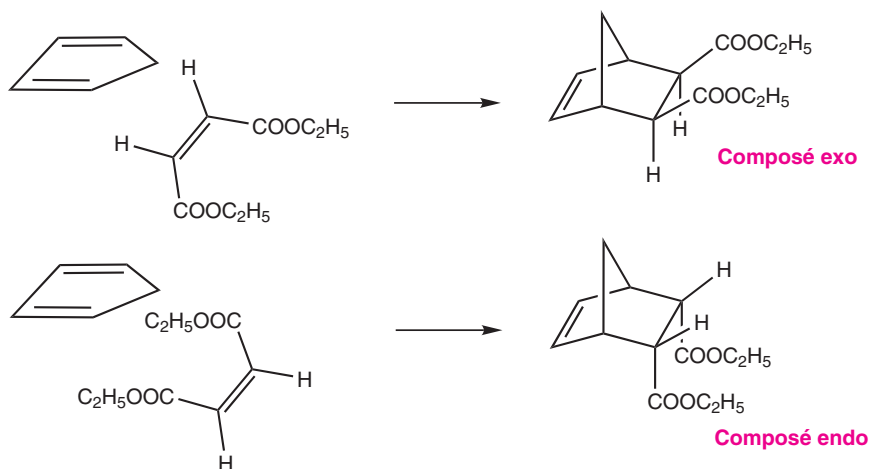
Dans le cas d'une réaction entre un diène et un diénophile dissymétriques, l'un des régioisomères est obtenu majoritairement. La réaction est donc régiosélective.



La réaction est stéréospécifique puisque c'est une **addition syn** par rapport au plan de la C=C de l'alcène. Lors de la réaction, les deux composés s'approchent dans des plans parallèles. Ainsi les deux nouvelles liaisons carbone-carbone se créent simultanément du même côté du plan de chaque molécule. On parle alors de réaction supra-supra :



Lorsque le cycle formé comprend quatre atomes de carbone asymétriques, quatre produits de configurations différentes peuvent être obtenus selon les faces du diène et du diénophile attaquées.



Si les groupes esters sont en position cis par rapport au pont le plus court du système tricyclique, on dit que c'est le **produit exo**. Si les groupes esters sont en position trans par rapport au pont le plus court du système tricyclique, on parle de **produit endo**.

Règle : Sous contrôle cinétique, les réactions de Diels-Alder conduisent majoritairement au produit endo.

La réaction de Diels-Alder est **renversible**. La réaction inverse est nommée rétro-Diels-Alder.

4. LES ALCYNES

4.1. Structure et propriétés physiques des alcynes

Les alcynes ont pour formule brute C_nH_{2n-2} et contiennent une triple liaison $C\equiv C$ formée d'une liaison σ et de deux liaisons π . Les atomes de carbone de la triple liaison sont à l'état d'hybridation sp .

Exemple : acétylène ou éthyne



La molécule d'éthyne est linéaire. La longueur de la triple liaison est de 1,20 Å et celle de la liaison $C-H$ est de 1,06 Å.

L'éthyne est un gaz moins dense que l'air. Le propyne et le but-1-yne sont des gaz tandis que le but-2-yne est liquide. Les constantes physiques (T_{eb} et T_f) des alcynes sont légèrement plus élevées que celles des alcanes et des alcènes. L'éthyne est très peu soluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques.

Les alcynes monosubstitués sont appelés des alcynes vrais. La liaison C—H restante possède un caractère polaire.

4.2. Réactivité de la triple liaison carbone-carbone

La présence des deux liaisons π entraînent une forte densité électronique de la triple liaison carbone-carbone. Les réactions sur les alcynes sont comparables à celles se produisant sur les alcènes. On retrouve les réactions d'addition :

– hydrogénation catalytique ;

– addition électrophile (A_E) ;

– addition radicalaire (A_R) ;

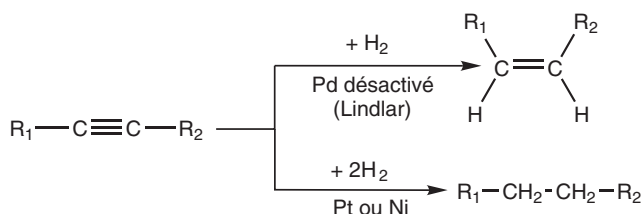
ainsi que les réactions d'oxydation.

Cependant, les alcynes vrais $R-C\equiv C-H$ possèdent des propriétés particulières dues à la mobilité de l'atome d'hydrogène lié à la triple liaison carbone-carbone.

4.3. Réactions d'addition

• Hydrogénation catalytique

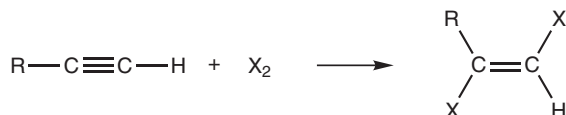
L'hydrogénation des alcynes peut conduire à un alcène ou un alcane selon les conditions expérimentales :



Le palladium de Lindlar est un catalyseur dit désactivé ou empoisonné. Il est formé de palladium précipité sur du carbonate de calcium et traité par de l'acétate de plomb et de la quinoléine. Le mécanisme de la réaction est identique à celui se produisant avec les alcènes (p.509). La réaction est **stéréosélective syn**.

• Addition électrophile (A_E) des halogènes

Les dihalogènes s'additionnent moins facilement sur les alcynes que sur les alcènes. L'équation bilan de la réaction d'halogénéation s'écrit :

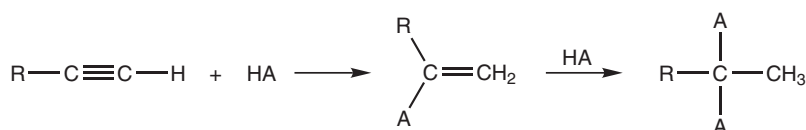


L'alcène peut, à son tour, être halogéné pour donner un tétrahalogénoalcane.

La réaction présente la **stéréosélectivité anti**.

• Addition électrophile (A_E) de composés de type H—A

La réaction d'addition est la suivante :

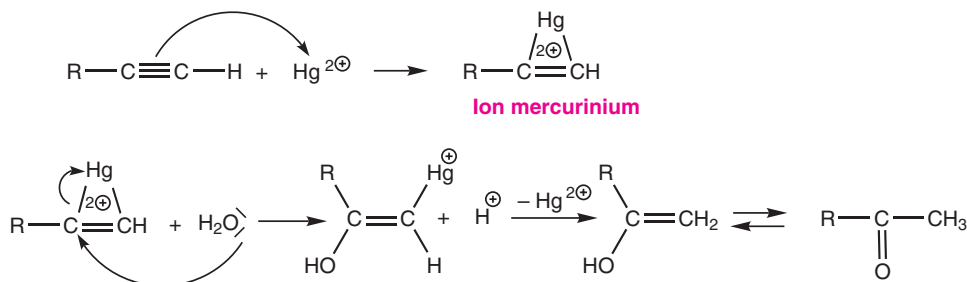


avec A = X, CN, OH

Lorsque le réactif H—A est en excès, la réaction d'addition se poursuit sur la molécule d'alcène pour donner un composé saturé. La réaction est **régiosélective** (en accord avec la règle de Markovnikov) et **non stéréosélective**.

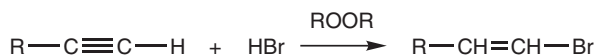
• Addition de H₂O

Dans le cas de l'addition d'eau, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur : le sulfate mercurique Hg²⁺, SO₄²⁻ (l'ion Hg²⁺ étant un acide de Lewis). Le mécanisme de la réaction est le suivant :



• Additions radicalaires (A_R)

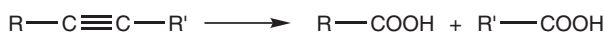
Cette réaction qui se produit surtout avec le bromure d'hydrogène se déroule comme pour les alcènes (p. 512) :



L'atome de brome se fixe sur l'atome de carbone le moins substitué. On obtient un produit **anti-Markovnikov**.

4.4. Réactions d'oxydation

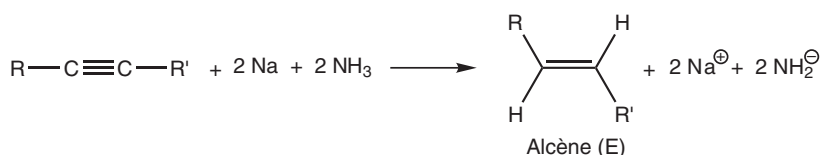
Les réactions d'oxydation sont plus difficiles avec les alcynes qu'avec les alcènes. Seuls les oxydants forts tels que le permanganate concentré et chaud ou l'ozonolyse suivie d'une hydrolyse permettent de couper la triple liaison. Dans les deux cas, la réaction donne des acides carboxyliques :



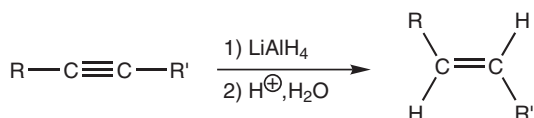
4.5. Réactions de réduction

Les alcynes peuvent être réduits en alcènes par des réducteurs puissants comme :

– un métal réducteur (Na dans l'ammoniac liquide) :



– un hydruure mixte (LiAlH_4) :

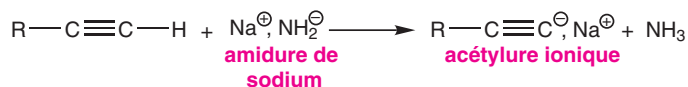


Ces deux réactions conduisent à des alcènes E.

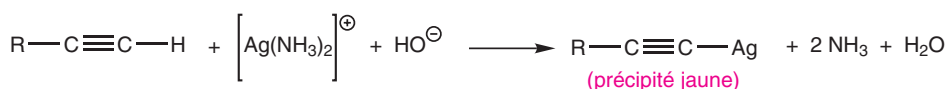
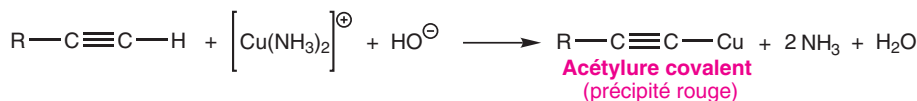
4.6. Réactions spécifiques aux alcynes vrais

• Préparation d'acétylures

Le caractère acide des alcynes vrais permet de préparer des acétylures, par exemple :



Cette propriété est utilisée pour caractériser les alcynes vrais selon les réactions de précipitation :



- **Autres réactions**

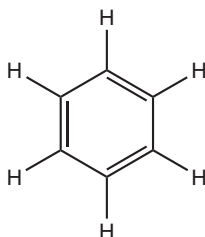
L'ion alcynure $R-C\equiv C^{\ominus}$ qui possède à la fois un caractère basique et nucléophile, peut intervenir lors de réactions d'élimination ou de substitution nucléophile sur des halogénoalcanes, et, lors de réactions d'addition nucléophile sur des composés carbonylés.

5. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES : LES ARÈNES

5.1. Structure et propriétés physiques des arènes

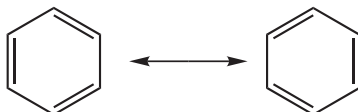
- **Caractère aromatique**

Les hydrocarbures aromatiques, appelés aussi arènes, contiennent au moins un noyau aromatique. Le plus important d'entre eux est le benzène :



La molécule de benzène est plane et possède 6 électrons π délocalisés. Les atomes de carbone sont hybridés sp^2 . Toutes les liaisons carbone-carbone sont identiques ($d_{CC} = 1,40 \text{ \AA}$) et les angles H-C-C et C-C-C sont de 120° .

Le benzène est représenté par les deux formes mésomères de Kékulé :

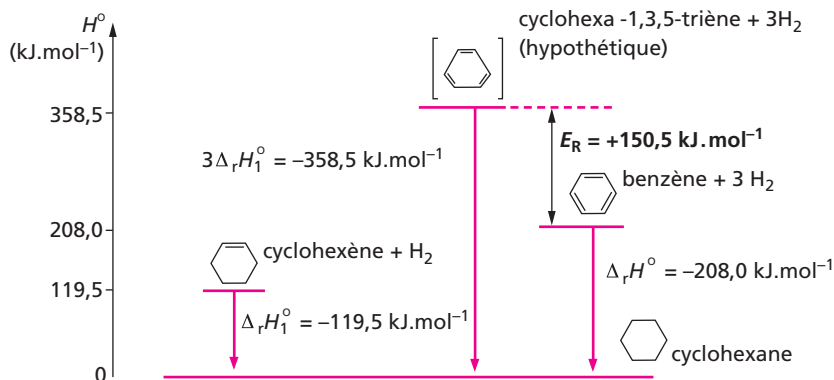


Plus généralement, une molécule possède le caractère aromatique lorsqu'elle obéit à la règle de Hückel.

Règle de Hückel : Si l'on considère une molécule monocyclique (ou polycyclique), plane et formée d'atomes de carbone ou d'hétéroatomes qui contribuent par une orbitale p à un système délocalisé de $4n + 2$ électrons π , cette molécule est dite aromatique.

n est un nombre entier positif ou nul. Les électrons π délocalisés proviennent d'électrons π ou d'électrons non liants.

Les composés aromatiques sont des composés très stables dont l'énergie de résonance (E_R) élevée peut être déterminée en comparant les enthalpies standard d'hydrogénation des composés réels conjugués (exemple : le benzène) avec les enthalpies standard d'hydrogénation de composés hypothétiques de structure identique (exemple : le cyclohexa-1,3,5-triène) :



La valeur de l'énergie de résonance augmente avec le nombre d'électrons π délocalisés et avec les effets électrodonneurs des substituants qui enrichissent le cycle aromatique.

• Propriétés physiques

À température ordinaire, les hydrocarbures aromatiques sont liquides ou solides (benzène : $T_{\text{eb}} = 80,5^\circ\text{C}$; $T_f = 5,4^\circ\text{C}$).

Les hydrocarbures aromatiques sont insolubles dans l'eau. Ils constituent de bons solvants apolaires et aprotiques pour de nombreuses substances organiques. Ils ont souvent une odeur très marquée (d'où l'origine du nom aromatique) et sont toxiques. **Le benzène est cancérogène.**

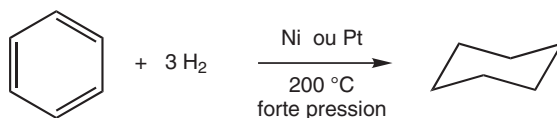
5.2. Réactivité du cycle aromatique

La présence des électrons π délocalisés attire les réactifs électrophiles. Les réactions d'addition sont peu nombreuses et difficiles car elles font disparaître la structure aromatique. Les réactions les plus importantes seront donc les réactions de substitution électrophile. D'autre part, le cycle benzénique est très résistant à l'action des oxydants.

5.3. Réactions d'addition

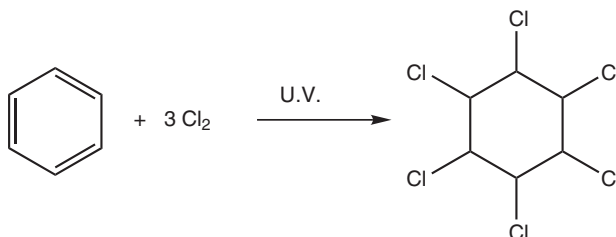
• Hydrogénation catalytique

La réaction d'hydrogénation d'un arène est plus difficile que celle d'un alcène. Il n'est pas possible de s'arrêter à une monohydrogénation ; l'alcane correspondant est directement obtenu.



• Additions radicalaires (A_R)

Les réactions d'halogénations radicalaires ont lieu avec le dichlore, en phase vapeur et en présence de radiations électromagnétiques (U.V., visible) :

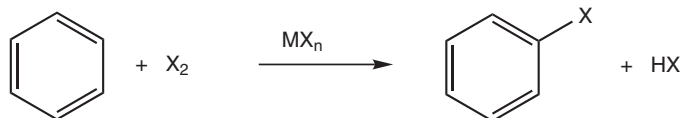


5.4. Réactions de substitution électrophile (S_E)

Toutes les réactions de substitutions électrophiles nécessitent l'emploi d'un catalyseur (acide de Lewis ou acide protonique) et passent par la formation d'un intermédiaire réactionnel isolable appelé complexe σ ou intermédiaire de Wheland. Les S_E sont en général sous contrôle cinétique.

Halogénéation

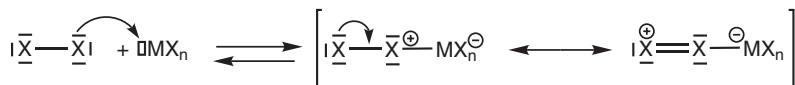
L'halogénéation se produit avec le dichlore et le dibrome. L'équation-bilan de la réaction est :



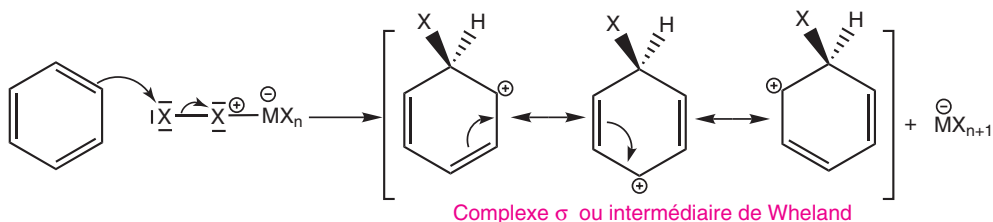
avec $X = \text{Cl}$ ou Br ; MX_n = acide de Lewis (AlCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 ...)

• Mécanisme

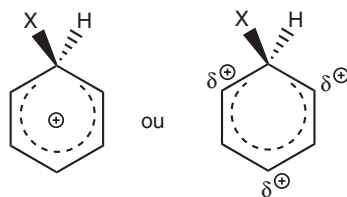
Le mécanisme réactionnel se déroule en trois étapes. La première étape correspond à la formation de l'électrophile :



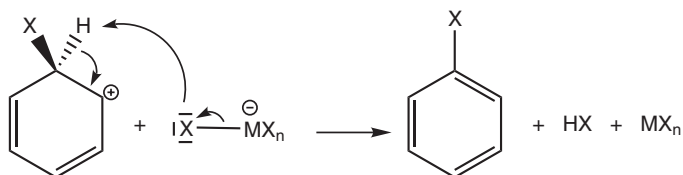
La deuxième étape correspond à l'attaque électrophile du nuage π . C'est l'étape cinétiquement limitante.



L'hybride de résonance de l'intermédiaire de Wheland s'écrit :

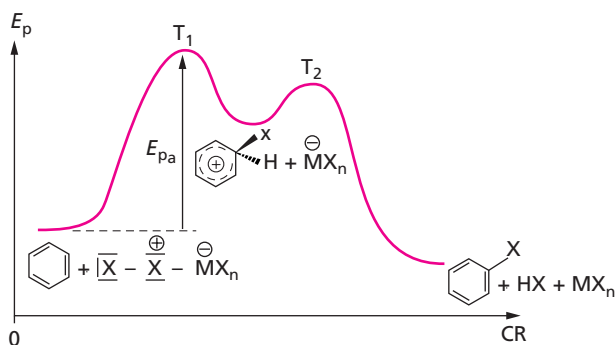


Lors de la dernière étape, il y a élimination d'un proton afin que le cycle retrouve sa structure aromatique ; le catalyseur est régénéré :



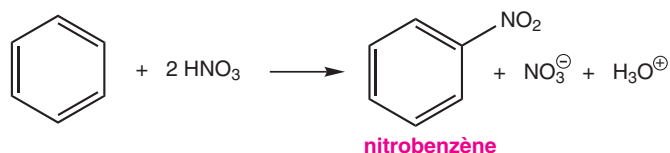
• Aspect énergétique

La vitesse de la réaction est d'ordre global 3 ($v = k [\text{C}_6\text{H}_6] [\text{X}_2] [\text{MX}_n]$). Le profil énergétique de la réaction est :



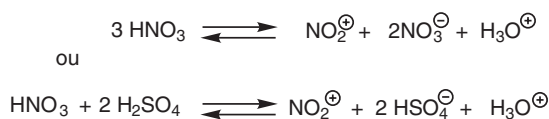
Nitration

L'équation bilan de la réaction de nitration est :



Le mécanisme de la réaction de nitration est assez proche de celui de l'halogénéation. Mais, cette fois, la première étape correspond à la formation de l'ion nitronium NO_2^+ . Cet électrophile est formé à partir de l'acide nitrique fumant ou à partir d'un mélange

sulfonitrique.

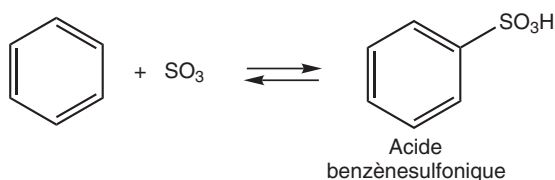


Sulfonation

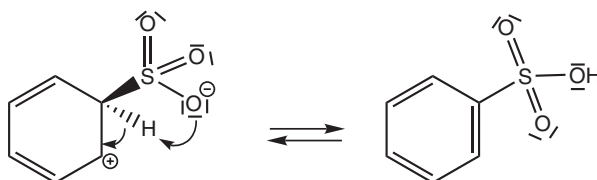
Pour la réaction de sulfonation, l'électrophile est le trioxyde de soufre SO_3 . Il est formé par autoprotolyse de l'acide sulfurique fumant :



En pratique, on utilise un oléum : solution de 10 à 40 % de SO_3 dans l'acide sulfurique. La sulfonation est la seule réaction de S_E renversible. Son équation-bilan s'écrit :



La déprotonation est l'étape cinétiquement limitante :

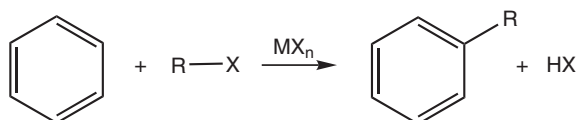


5.5. Réactions de Friedel et Crafts (S_E)

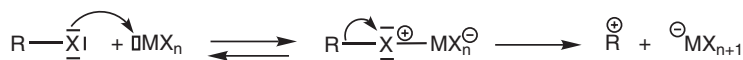
Les réactions de Friedel et Crafts regroupent les réactions au cours desquelles une liaison carbone-carbone est formée. Le mécanisme de ces réactions est identique à celui de l'halogénéation et nécessite l'emploi d'un acide de Lewis comme catalyseur. On distingue les réactions d'alkylation et les réactions d'acylation.

Alkylation de Friedel et Crafts

La réaction d'alkylation consiste à remplacer un atome d'hydrogène par un groupe alkyle selon l'équation-bilan :



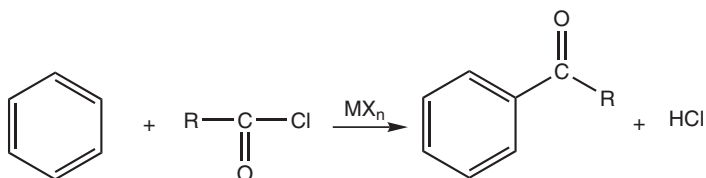
La première étape du mécanisme conduit à la formation d'un carbocation :



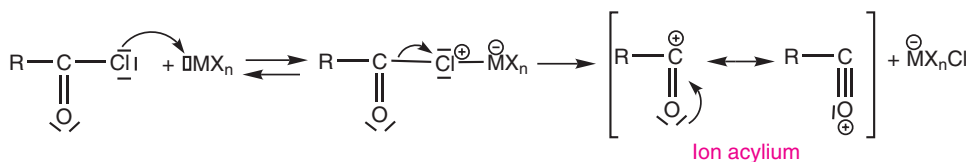
Le carbocation peut aussi provenir d'un alcool ou d'un alcène en milieu acide. L'alkylbenzène formé, plus réactif que le benzène, est à son tour substitué pour donner un produit polysubstitué. Lors de la formation de l'électrophile, il peut se produire un réarrangement de carbocation, ce qui a pour conséquence l'obtention d'un mélange de produits.

Acylation de Friedel et Crafts

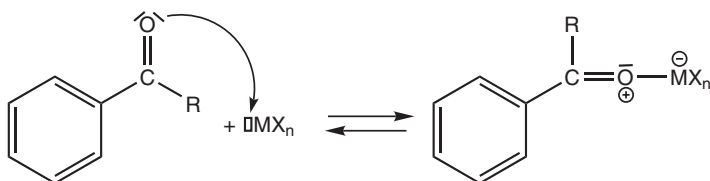
La réaction d'acylation aboutit à la formation d'une cétone selon l'équation-bilan :



L'entité électrophile est l'ion acylium formé selon le mécanisme :



Il faut utiliser un peu plus d'un équivalent d'acide de Lewis car la cétone formée se complexe avec l'acide de Lewis :

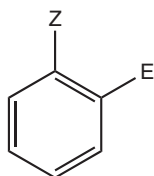


La cétone est obtenue après une hydrolyse acide finale qui détruit aussi l'acide de Lewis. Il est possible de réaliser la réaction d'acylation à partir d'un anhydride d'acide en utilisant un peu plus de deux équivalents d'acide de Lewis.

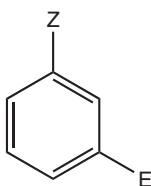
5.6. Réactions de polysubstitution électrophile (S_E)

Lors d'une substitution électrophile sur un dérivé benzénique monosubstitué (Ph-Z), la vitesse et l'orientation de la substitution sont influencées par la présence du groupe substituant.

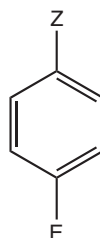
La substitution de l'électrophile (noté E) sur Ph-Z peut donner trois isomères de constitution : ortho, méta ou para :



Isomère
ortho



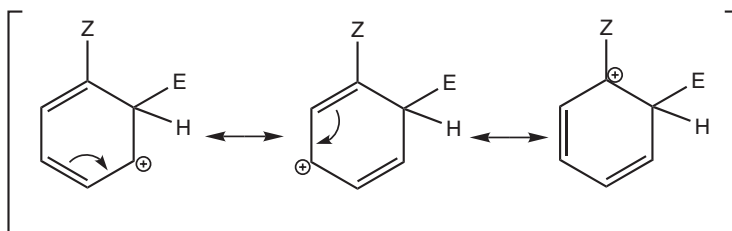
Isomère
méta



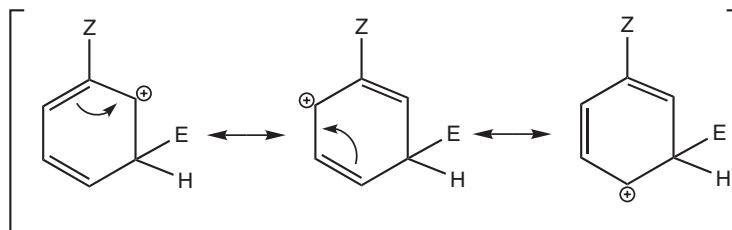
Isomère
para

L'effet du groupe substituant Z s'explique par l'étude de l'intermédiaire de Wheland :

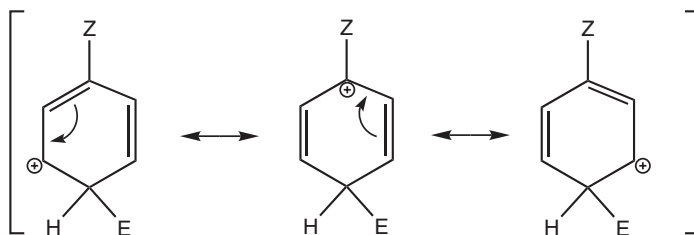
Attaque en ortho



Attaque en méta

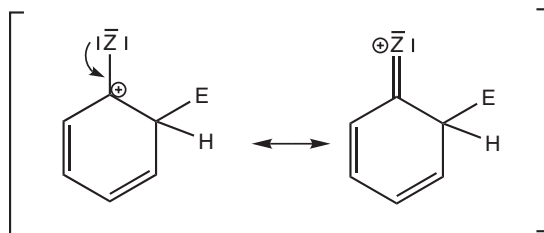


Attaque en para

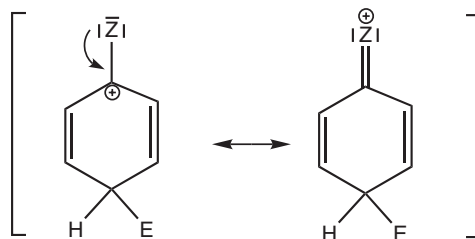


Lorsque l'attaque a lieu en ortho ou para, le carbone lié au substituant Z porte une charge \oplus . Cette forme mésomère sera stabilisée par les effets inductifs donneurs d'électrons (+I) et par les effets mésomères électrodonneurs (+M). Dans ce dernier cas, il est possible d'écrire une forme mésomère supplémentaire :

Substitution en ortho



Substitution en para



Les S_E en ortho et para seront plus rapides qu'en méta. Le groupe Z oriente donc la substitution en ortho et para.

D'autre part, la stabilisation de l'intermédiaire de Wheland dans le cas de Ph-Z est plus importante que pour le benzène. Le dérivé Ph-Z réagira donc plus vite que le benzène ; on dit que Ph-Z est **activé** et que le groupe Z exerce un **effet activant**.

En revanche, si le groupe Z a un effet électroattracteur ($-I$ ou $-M$), l'intermédiaire de Wheland sera déstabilisé. La substitution sur Ph-Z sera plus lente que sur le benzène. Le groupe Z est qualifié de **groupe désactivant**. Les substitutions en ortho et para seront défavorisées au profit de la substitution en méta. Le groupe Z oriente donc la substitution en méta. Ces résultats sont regroupés sous le nom de **règles de Hollemann** dans le tableau suivant :

Effet cinétique sur la S_E	Orientation <i>o</i> et <i>p</i>		Orientation <i>m</i>	
	Effet électronique	Substituant	Effet électronique	Substituant
Effet activant ($V_{Ph-Z} > V_{Benzène}$)	+M, -I + I	OH, OR, NH ₂ , NHR, NRR', SH, SR R		aucun
Effet désactivant ($V_{Ph-Z} < V_{Benzène}$)	-I, +M	X	-M, -I -I	CHO, COR, COOH, CN, NO ₂ , SO ₃ H CCl ₃

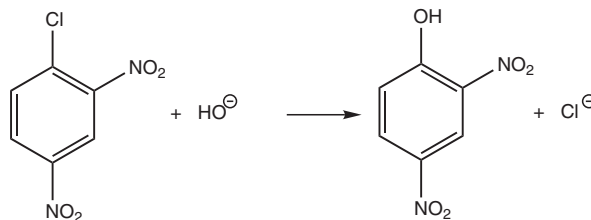
avec V = vitesse de la réaction de S_E .

Les effets de même nature de plusieurs groupes substituants présents sur le composé aromatique sont additifs. S'il y a compétition entre un substituant exerçant un effet activant et un substituant exerçant un effet désactivant, c'est le substituant activant qui impose l'orientation de la S_E .

5.7. Réactions de substitution nucléophile (S_N)

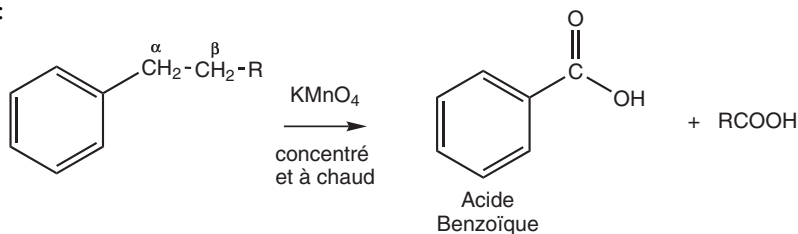
Les réactions de S_N , très rares avec les composés aromatiques, ne peuvent se produire que si le dérivé aromatique possède un (ou des) substituant(s) fortement électroattracteur(s) et un substituant bon nucléofuge.

Exemple :



5.8. Réactions d'oxydation

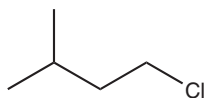
Les réactions d'oxydation sur le cycle aromatique sont rares car elles détruisent le caractère aromatique. Mais ces réactions peuvent se produire lorsque le composé aromatique porte une chaîne latérale. Les oxydants forts coupent la chaîne latérale entre les atomes de carbone situés en α et β du cycle aromatique, quelle que soit la longueur de la chaîne latérale :



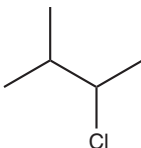
ÉNONCÉS

Exercice 1 Le méthane et le 2-méthylbutane (d'après CAPES 1984)

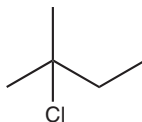
- On étudie la réaction du dichlore sur le méthane.
 - De quelle réaction s'agit-il ? Décrire le mécanisme de cette réaction lorsqu'on s'arrête à la monohalogénéation.
 - Décrire les conditions expérimentales permettant de s'arrêter à la monohalogénéation. Sinon quels produits obtient-on ?
 - Si l'étape de rupture homolytique de la molécule de dihalogène était cinétiquement déterminante, quel serait l'ordre de réactivité des dihalogènes ?
Expérimentalement l'iodation est pratiquement impossible, la fluoration souvent destructrice et la chloration plus rapide que la bromation. Conclure.
 - Déterminer l'étape cinétiquement déterminante. Justifier, d'après cette étape, que la chloration soit plus rapide mais moins sélective que la bromation.
- La monochloration du 2-méthylbutane conduit à un mélange de quatre produits :



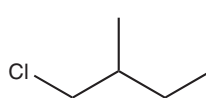
A : 15 %



B : 33 %



C : 22 %



D : 30 %

- Donner le nom des produits obtenus.
- Tracer le profil énergétique de l'étape cinétiquement déterminante.
- Interpréter la régiosélectivité de la réaction d'après les proportions de ces quatre produits.

Données :

	I—I	Br—Br	Cl—Cl	F—F	C—F	C—Cl	C—Br	C—I
énergies de liaison (kJ · mol ⁻¹)	149	190	240	155	452	349	293	234

	H—F	H—Cl	H—Br	H—I	CH ₃ —H
énergies de liaison (kJ · mol ⁻¹)	569	432	366	299	411

Exercice 2 Le pentane et ses dérivés

1. Un hydrocarbure A, de formule brute C_5H_8 , ne présente pas de stéréoisomères. Il s'hydrogénise en présence de nickel de Raney pour former le pentane. En revanche, A ne s'hydrogénise pas en présence de palladium de Lindlar.

- Donner la formule topologique de A.
- Préciser le mécanisme de la réaction d'hydrogénation.
- Préciser le rôle du nickel de Raney. Comment le fabrique-t-on ? Comment le conserve-t-on ?

2. Un autre hydrocarbure B, de formule brute C_5H_8 , ne présente pas de stéréoisomères. Il s'hydrogénise en présence de nickel pour former le pentane. Et B s'hydrogénise en présence de palladium de Lindlar pour donner un composé C ne présentant pas de stéréoisomère. De plus, la réaction de B avec un composé cuivreux donne un précipité rouge caractéristique.

- Identifier B et C.
- Écrire l'équation-bilan de la réaction conduisant à C. Préciser si la réaction est stéréosélective ou stéréospécifique.
- Qu'est-ce que le palladium de Lindlar ?
- Donner l'équation-bilan de la réaction de B avec le composé cuivreux.

3. On réalise l'hydratation des composés B et C.

- Dans chaque cas, préciser les conditions expérimentales.
 - Donner le nom du produit obtenu et écrire le mécanisme réactionnel correspondant.
4. On additionne du bromure d'hydrogène sur le composé C.

- Donner le mécanisme de la réaction hétérolytique et discuter de l'orientation de l'addition.
- Écrire le mécanisme et l'orientation de l'addition lorsque la réaction s'effectue en présence de peroxyde de benzoyle. Comparer le produit obtenu à celui de la réaction hétérolytique.

5. On étudie l'action d'une solution très diluée de permanganate de potassium sur l'isomère de position du composé C.

- Donner la formule et le nom de l'isomère de position du composé C.
- Nommer le composé formé, en donner la formule et proposer un mécanisme pour la réaction.
- Quelle est l'activité optique du composé formé ?
- À la place d'une solution diluée de permanganate de potassium, on ajoute une solution concentrée et chaude de permanganate de potassium sur le composé C. Donner la formule et le nom des principaux produits formés.
- Proposer un autre oxydant permettant d'obtenir les mêmes produits qu'à la question précédente. Préciser le mécanisme de cette réaction.

Exercice 3 Synthèse de l'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque

L'acide cinnamique commercial est l'acide (*E*)-3-phénylprop-2-énoïque. Une masse de 5,50 g d'acide cinnamique est dissous dans 50 mL d'éthoxyéthane. À cette solution sont ajoutés 10,0 mL d'une solution de dibrome dans l'éthoxyéthane à 20 % en volume. Après réaction, élimination du solvant et séchage à l'étuve, 10,3 g de cristaux blancs sont obtenus.

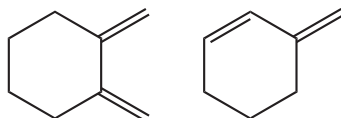
1. Donner la représentation de l'acide (*E*)-3-phénylprop-2-énoïque.
2. Écrire l'équation-bilan de la réaction. Préciser le mécanisme.
3. Représenter le (ou les) produit(s) obtenu(s) en projection de Newman. Préciser la configuration absolue et le nom du (ou des) produit(s).
4. Proposer une technique expérimentale pour récupérer les cristaux. On précise que la solution, après récupération des cristaux, est de couleur orange. À quoi est due cette couleur ? Quelle(s) précaution(s) doit-on prendre pour éliminer la solution restante ?
5. Déterminer le rendement de la réaction. Proposer une technique expérimentale pour vérifier la pureté des cristaux obtenus.

Exercice 4 Synthèse du 2-bromo-3-méthylpentane

1. On fait réagir, en solvant éther anhydre, du borane sur une molécule de (*Z*)-3-méthylpent-2-ène pour obtenir un composé A.
 - a. Représenter le (*Z*)-3-méthylpent-2-ène. Donner l'équation-bilan de la réaction.
 - b. Justifier la régiosélectivité et la stéréosélectivité de cette réaction.
2. L'action d'une solution aqueuse basique de peroxyde d'hydrogène sur A donne un composé B.
 - a. Identifier B et donner son nom.
 - b. Obtiendrait-on le même produit par hydratation en milieu acide du (*Z*)-3-méthylpent-2-ène ? Quelle relation d'isomérisie y a-t-il entre le produit obtenu et B ?
3. L'action du dibrome sur A conduit au composé C.
 - a. Identifier C.
 - b. Dans quelles conditions pourrait-on obtenir le produit C à partir du (*Z*)-3-méthylpent-2-ène ? Aurait-il la même stéréochimie ?

Exercice 5 Réactions de Diels-Alder (d'après Agrégation interne 1999)

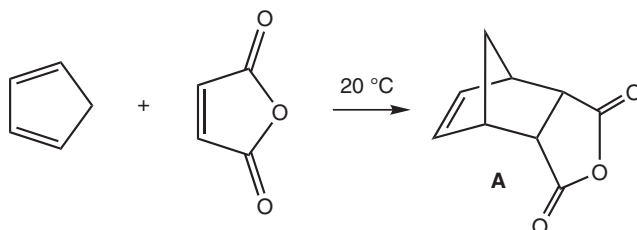
1. On dispose de deux diènes :



Lors de la réaction de Diels-Alder, l'un de ces deux diènes est réactif, l'autre ne l'est pas. Donner une explication.

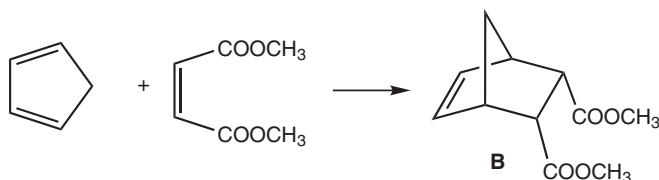
2. Décrire cette réaction lorsqu'on chauffe du butadiène avec de l'éthylène.

3. La réaction de Diels-Alder entre le cyclopentadiène et l'anhydride maléique donne le produit A avec un rendement de 100 %.



En revanche, la réaction de la question précédente s'effectue avec un rendement de 20 %. Expliquer.

4. La réaction de Diels-Alder entre le cyclopentadiène et le maléate de diméthyle mène au composé B majoritaire :



a. Représenter un schéma réactionnel expliquant la formation de B.

b. Donner la formule développée en perspective du composé minoritaire.

Exercice 6 Synthèse de pesticides (d'après CAPES 2000 et agrégation option physique 1997)

Un grand nombre de composés organochlorés trouvent une application en agrochimie comme pesticides : ainsi le lindane est un insecticide et le 2,4-DP est un herbicide sélectif.

1. Synthèse du lindane.

Lors de la chloration radicalaire du benzène, sous l'action de rayonnement ultraviolet, on obtient un mélange de plusieurs isomères.

a. S'agit-il d'isomères de constitution ou de stéréoisomères ? Justifier en rappelant la définition de ces deux classes d'isomères.

b. Le lindane est un de ces isomères : c'est celui dans lequel trois atomes de chlore vicinaux sont équatoriaux, et les trois autres chlores vicinaux sont axiaux.

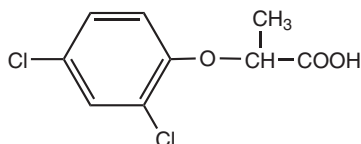
– Représenter en perspective la conformation la plus stable de la molécule de cyclohexane.

– Représenter la molécule de lindane en perspective et en projection de Newman, en indiquant l'axe de visée choisi sur la représentation en perspective.

c. Le lindane est-il chiral ?

d. Écrire l'équation-bilan de cette réaction et indiquer quelle(s) précaution(s) doit-on prendre pour réaliser cette expérience.

2. La molécule de 2,4 DP ou acide 2-(2,4-dichlorophénoxy)propanoïque est un composé polyfonctionnel de formule :



a. Inventorier les fonctions organiques présentes dans la molécule.

b. Le 2,4 DP est-elle une molécule chirale ? Justifier.

c. En utilisant la projection de Cram, représenter les stéréoisomères de configuration du 2,4 DP. Donner les configurations absolues des carbones asymétriques, en précisant l'ordre de priorité adopté pour le classement des groupes.

d. Indiquer la relation de stéréoisomérisie existant entre les composés précédemment représentés. Par quelles propriétés physiques et/ou chimiques ces stéréoisomères de configuration peuvent-ils différer ?

3. Synthèse du 2,4 DP.

a. Écrire l'équation-bilan de la synthèse du 2,4-dichlorophénol à partir du phénol et du dichlore. Donner la structure de Lewis de AlCl_3 et préciser brièvement de quelle manière il agit. Écrire le mécanisme réactionnel de la monochloration du phénol. Quel(s) sont le(s) produit(s) obtenu(s) majoritairement.

b. Ce type de réaction dans les conditions usuelles est réalisé sous « contrôle cinétique ». Expliquer cette expression et préciser l'étape cinétiquement limitante.

c. La monochloration est plus rapide sur le phénol que sur le benzène. Justifier.

d. Justifier, lors de la dichloration du phénol, l'obtention majoritaire du 2,4-dichlorophénol plutôt que du 2,6-dichlorophénol.

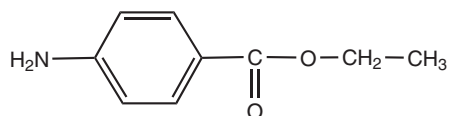
e. La synthèse du 2,4 DP de configuration R est réalisée en faisant réagir le 2,4-dichlorophénate de sodium avec le 2-chloropropanoate de sodium de configuration S, en solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 90°C . Écrire l'équation-bilan de la réaction.

f. Sachant que la réaction est stéréospécifique, que peut-on en conclure quant à la mesure du pouvoir rotatoire de la solution obtenue ?

g. Donner la relation existant entre le pouvoir rotatoire exprimé en degré d'une solution et son pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{20}$. Expliciter tous les termes en précisant les unités choisies. Que signifient les symboles D et 20 dans $[\alpha]_D^{20}$.

Exercice 7 Synthèse de la benzocaïne (d'après CAPES interne 1996)

La benzocaïne constitue un anesthésique local, largement répandu en médecine dont la formule semi-développée est :



1. Quelles sont les fonctions chimiques présentes dans la benzocaïne ? Quel est son nom en nomenclature systématique ? Déterminer la composition centésimale massique de cette molécule.
2. On effectue la synthèse du mononitrotoluène à partir du toluène.
 - a. Décrire les conditions opératoires et le mécanisme réactionnel.
 - b. Quel(s) produit(s) obtient-on ?
3. On porte à reflux un mélange de 4-nitrotoluène et d'une solution concentrée de permanganate de potassium. On obtient un composé B et MnO_2 .
 - a. Identifier le composé B et écrire l'équation-bilan de la réaction.
 - b. Quel autre réactif que KMnO_4 peut-on utiliser ?
4. On fait réagir B et le dihydrogène, sous la pression de 1 bar, en présence de nickel de Raney. On obtient un composé C (dont le groupe nitro est réduit en fonction amine).
 - a. Identifier C. Écrire l'équation-bilan de la réaction.
 - b. La pression à laquelle s'effectue la réaction a-t-elle de l'importance ? Pourquoi ?
5. En faisant réagir le composé C avec de l'éthanol, on obtient un solide : la benzocaïne. Proposer, sans entrer dans le détail, deux méthodes physiques permettant l'identification de la benzocaïne.

Exercice 8 Le résorcinol

Le résorcinol (ou *m*-diphénol) est un dérivé du phénol qui est utilisé notamment pour la fabrication des colorants.

1. Acylation du phénol.

On fait réagir 9,4 g de phénol avec 8,7 g de chlorure d'éthanoyle dans un solvant en présence de 27 g de trichlorure d'aluminium. Le produit obtenu est traité par de l'eau acidifiée et glacée. On décante et on sépare la phase organique contenant le produit majoritaire A. On sèche la phase organique et après recristallisation dans le toluène, on obtient 11,2 g du solide A pur.

- a. Écrire le mécanisme de la réaction mise en jeu. Pourquoi le produit obtenu est traité par de l'eau acidifiée ?
- b. Donner la formule du produit A.
- c. Calculer le rendement de la réaction.

d. Dans quel type de solvant peut-on réaliser cette réaction ? Justifier.

2. Nitration du résorcinol.

a. Le résorcinol est traité vers $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ par de l'acide sulfurique concentré. Donner la formule du produit disulfoné formé B. Décrire les conditions expérimentales et le mécanisme de la réaction de monosulfonation en prenant l'exemple du phénol.

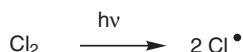
b. Un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique concentré est ajouté goutte à goutte au produit B, sans que la température ne dépasse $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Écrire la formule du produit mononitré C obtenu.

c. Une hydrolyse acide vers $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ est effectuée sur le produit C pour conduire au produit D. Donner l'équation-bilan de la réaction conduisant à D. Préciser le nom de D. Pourquoi n'avoir pas réalisé la nitration directe du résorcinol ?

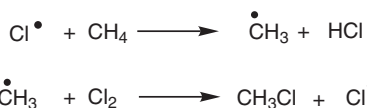
SOLUTIONS

1 1.a. La réaction de chloration du méthane correspond à une réaction de S_R . Le mécanisme de cette réaction est un mécanisme de réaction en chaîne qui s'effectue en trois étapes :

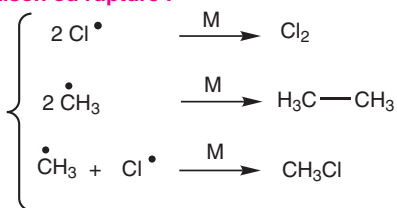
Amorçage :



Propagation :

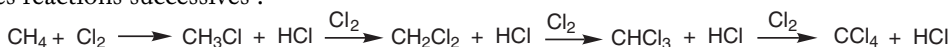


Terminaison ou rupture :



M : molécule partenaire de choc

b. Pour s'arrêter à la monohalogénéation, il faut que le méthane soit en excès par rapport au dichlore. Sinon les produits polychlorés CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 sont obtenus selon les réactions successives :

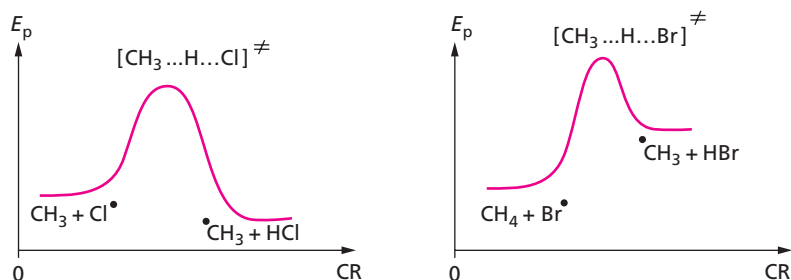


c. Lorsqu'une liaison est rompue, plus la liaison est forte, plus la réaction est lente. D'après les énergies de liaison données dans le tableau, $E_{\text{I}_2} < E_{\text{F}_2} < E_{\text{Br}_2} < E_{\text{Cl}_2}$. Si l'étape d'amorçage était l'étape cinétiquement limitante, l'ordre de réactivité des dihalogènes suivrait l'ordre de rupture des liaisons. Or cela ne correspond pas aux résultats expérimentaux qui indiquent que le difluor est le plus réactif et le diiode le moins réactif. La réaction d'amorçage n'est donc pas cinétiquement limitante.

d. Pour identifier l'étape cinétiquement limitante de la réaction de propagation, il est nécessaire de calculer les enthalpies standard de chaque étape :



D'après ces calculs, c'est la 1^{re} étape de la réaction de propagation qui est cinétiquement limitante. Cette 1^{re} étape est faiblement exothermique dans le cas de la chloration et endothermique dans le cas de la bromation. La chloration est donc plus rapide que la bromation. Si l'on trace le profil énergétique de l'étape cinétiquement déterminante pour chaque cas :



d'après le postulat de Hammond, l'état de transition est proche du substrat dans le cas de la chloration et proche du carboradical formé dans le cas de la bromation, donc la bromation dépend de la nature du carboradical formé et la bromation est plus sélective que la chloration.

2.a. A : 1-chloro-3-méthylbutane

B : 2-chloro-3-méthylbutane

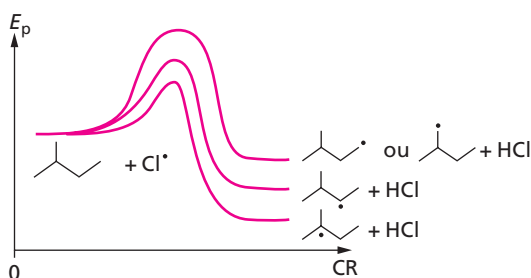
C : 2-chloro-2-méthylbutane

D : 1-chloro-2-méthylbutane

b. Comme nous l'avons vu précédemment, l'étape cinétiquement limitante est la 1^{re} étape de la réaction de propagation :



Le profil énergétique dans le cas de la monochloration du 2-méthylbutane est :



c. D'un point de vue statistique, le 2-méthylbutane contient 12 atomes d'hydrogènes dont 3 peuvent conduire à A, 2 peuvent conduire à B, 1 peut conduire à C et 6 peuvent conduire à D. Soit : $\% A = \frac{3}{12} \times 100 = 25\%$, $\% B = \frac{2}{12} \times 100 = 16,7\%$, $\% C = \frac{1}{12} \times 100 = 8,3\%$ et $\% D = \frac{6}{12} \times 100 = 50\%$. Ces pourcentages ne correspondent pas aux

quantités de produits obtenus. La stabilité des radicaux doit aussi être prise en compte. En effet, plus un radical est substitué, plus il est stable et plus il est formé rapidement. Soit k_I , k_{II} et k_{III} les constantes de vitesse de formation des carboradicaux primaires, secondaires et tertiaires il est possible d'évaluer la vitesse relative de formation des carboradicaux :

$$\begin{aligned} \% A = 0,15 &= k_I \times \frac{3}{12} \times y & \% B = 0,33 &= k_{II} \times \frac{2}{12} \times y \\ \% C = 0,22 &= k_{III} \times \frac{1}{12} \times y & \% D = 0,30 &= k_I \times \frac{6}{12} \times y \end{aligned}$$

avec $y = \text{Cte}$; ce qui conduit à $\frac{k_{II}}{k_I} = 3,3$ et $\frac{k_{III}}{k_I} = 4,4$.

En supposant $k_I = 1$, on trouve que $k_{II} = 3,3$ et $k_{III} = 4,4$. La réaction de formation d'un carboradical tertiaire est 4,4 fois plus rapide que celle de formation d'un carboradical primaire. Cette différence de vitesse explique les proportions des produits obtenus.

Remarque : d'après les proportions importantes de chaque isomère, on vérifie que la chloration est peu sélective.

2 1.a. À partir de la formule brute, il est possible de calculer le nombre d'insaturations N_i :

$$N_i = \frac{2 \times 5 - 8 + 2}{2} = 2$$

De plus, l'hydrogénation de A en présence de nickel de Raney conduit au pentane. Le composé A possède donc 2 insaturations. Le composé A peut être un diène ou un alcyne. Comme il ne se produit pas d'hydrogénation en présence de palladium de Lindlar, il ne s'agit pas d'un alcyne. A est un diène :



Dans l'énoncé, on précise que A ne présente pas de stéréoisomère, donc A est le penta-1,4-diène.

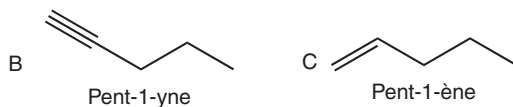
b. Le mécanisme de la réaction d'hydrogénation est un mécanisme de catalyse hétérogène. Il s'agit d'une syn-addition qui s'effectue en plusieurs étapes.

Pour expliquer le mécanisme, il faut représenter les différentes étapes vues dans le cours (p. 510.) :

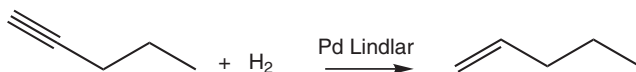
- approche des réactifs vers le catalyseur
- physisorption puis chimisorption
- réaction entre $C=C$ et le dihydrogène
- départ des produits.

c. Le nickel de Raney est un catalyseur fabriqué en traitant un alliage de NiAl par une solution concentrée de soude. L'aluminium est oxydé en $Al(OH)_4^-$ soluble dans l'eau. Le nickel est obtenu sous forme d'une poudre noire très fine. Comme le nickel de Raney est pyrophorique, il est conservé dans l'eau.

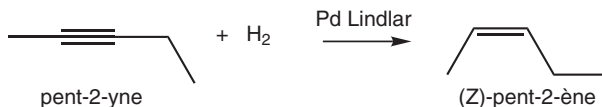
2.a. L'hydrogénation de B en présence de nickel donne du pentane et donne C en présence de palladium de Lindlar. B, qui possède deux insaturations, est un alcyne qui donne un précipité rouge par réaction avec un composé cuivreux. B est donc un alcyne vrai, le pent-1-yne, et C est le pent-1-ène :



b. L'équation-bilan est :



Avec l'alcyne vrai utilisé, on ne peut pas dire si la réaction est stéréosélective car l'alcène obtenu ne possède pas de stéréoisomère. En revanche, si la réaction se produit sur un alcyne dissymétrique comme le pent-2-yne, on peut écrire l'équation-bilan :



La réaction est dite stéréosélective car seul l'alcène (Z) est obtenu. Cette réaction ne peut être stéréospécifique car le pent-2-yne ne possède pas de stéréoisomère.

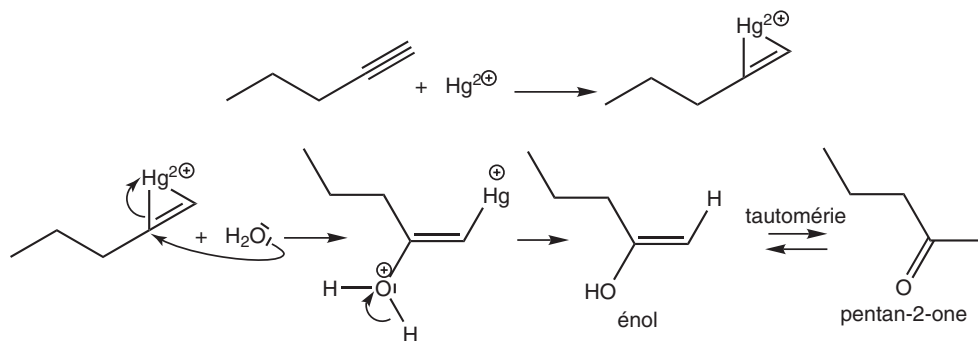
c. Le palladium de Lindlar est un catalyseur dit désactivé ou empoisonné. Il est formé de palladium précipité sur du carbonate de calcium et traité par de l'acétate de plomb et de la quinoléine.

d. L'équation-bilan de la réaction de B avec le composé cuivreux est :

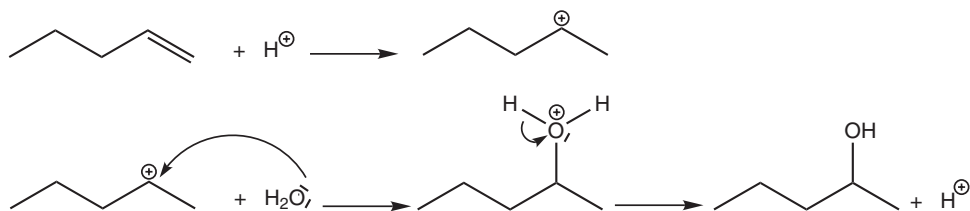


3.a. L'hydratation du pent-1-yne est réalisée en présence d'un catalyseur HgSO_4 et celle du pent-1-ène a lieu en présence d'un catalyseur acide.

b. L'hydratation du pent-1-yne conduit au pentan-2-one et son mécanisme est le suivant :



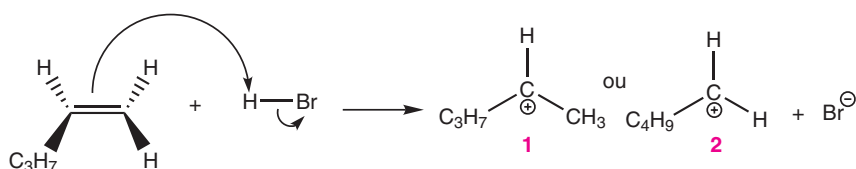
L'hydratation du pent-1-ène conduit au pentan-2-ol selon le mécanisme d'A_E :



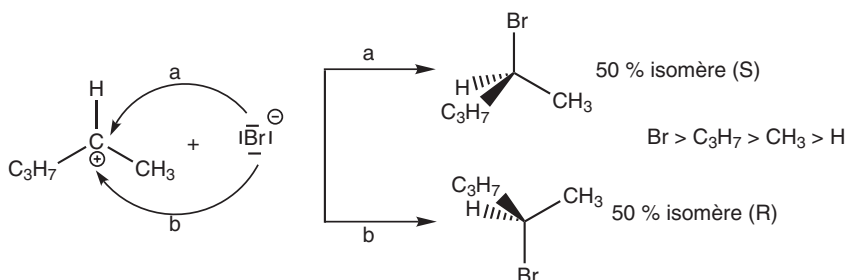
Comme le carbone portant la fonction alcool est asymétrique, le mélange racémique est obtenu.

4. Lors de la réaction de HBr sur un alcène, il peut se produire une réaction d'A_E ou d'A_R selon les conditions expérimentales.

a. Le mécanisme d'A_E qui conduit au 2-bromopentane est le suivant :

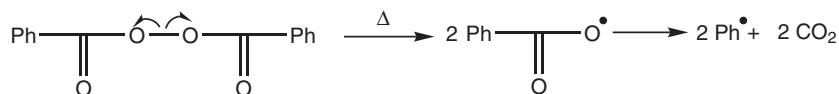


D'après la règle de Markovnikov, le carbocation le plus stable est le **1**.



b. En présence de peroxyde de benzoyle, qui est un promoteur de radicaux, il se produit une addition radicalaire selon le mécanisme en chaîne :

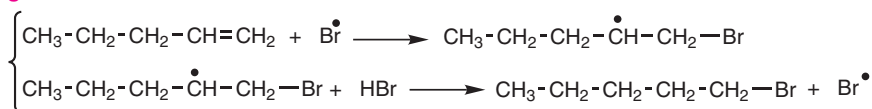
Amorçage



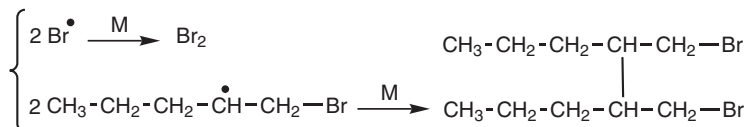
Transfert



Propagation



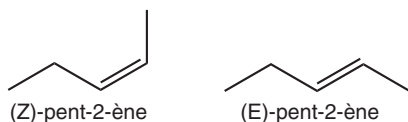
Terminaison



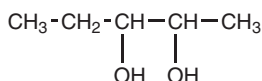
La réaction de terminaison correspond à la rencontre de deux radicaux.

Le produit obtenu, le 1-bromopentane, est un isomère de position du 2-bromopentane.

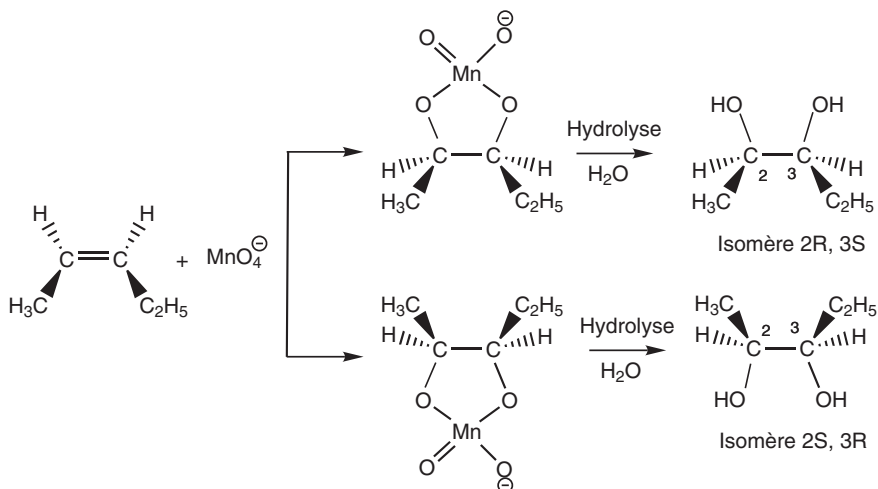
5.a. L'isomère de position du composé C est le pent-2-ène qui existe sous forme de deux diastéréoisomères, le (Z)-pent-2-ène et le (E)-pent-2-ène de formule :



b. Le composé obtenu est le pentane-2,3-diol dont la formule est :



Cette réaction s'effectue selon une syn-addition de MnO_4^- sur $\text{C}=\text{C}$ du pent-2-ène. Le mécanisme est décrit à partir du (Z)-pent-2-ène :



Ordre de priorité sur C^2 : $\text{OH} > \text{C}^3 > \text{CH}_3 > \text{H}$

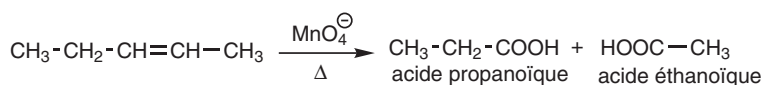
Ordre de priorité sur C^3 : $\text{OH} > \text{C}^2 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{H}$

Comme le diol possède 2 atomes de carbone asymétriques, on obtient en mélange racémique le (2*S*,3*R*)-pentane-2,3-diol et le (2*R*,3*S*)-pentane-2,3-diol.

Lorsque la réaction est faite à partir du (*E*)-pent-2-ène, le mécanisme est identique et on obtient en mélange racémique le (2*R*,3*R*)-pentane-2,3-diol et le (2*S*,3*S*)-pentane-2,3-diol.

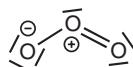
c. Dans chaque cas, on obtient le mélange racémique qui est sans activité optique.

d. L'action d'une solution concentrée de KMnO_4 , à chaud, sur le pent-2-ène conduit à la rupture de la $\text{C}=\text{C}$ pour former deux produits :

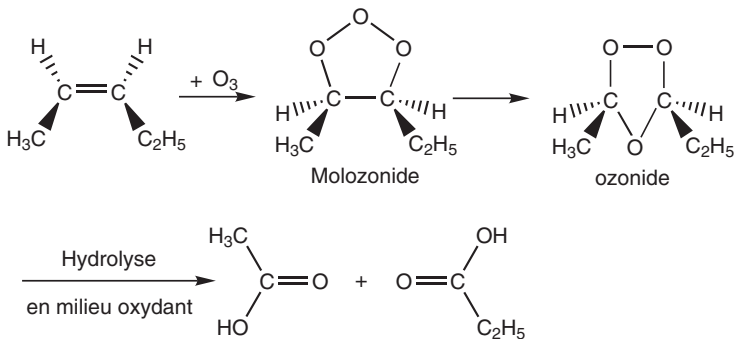


e. On peut obtenir les deux acides de la question précédente par ozonolyse oxydante du pent-2-ène, dont le mécanisme est :

Formule de Lewis de l'ozone :

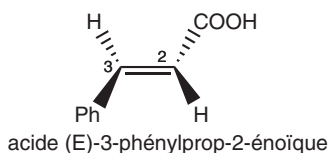


Réaction avec le (*Z*)-pent-2-ène :



En revanche, après l'ozonolyse, si l'hydrolyse s'effectue en milieu réducteur, deux aldéhydes auraient été obtenus : l'éthanal et le propanal.

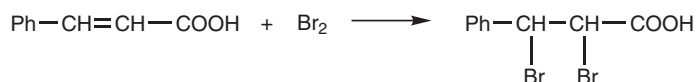
3 1.



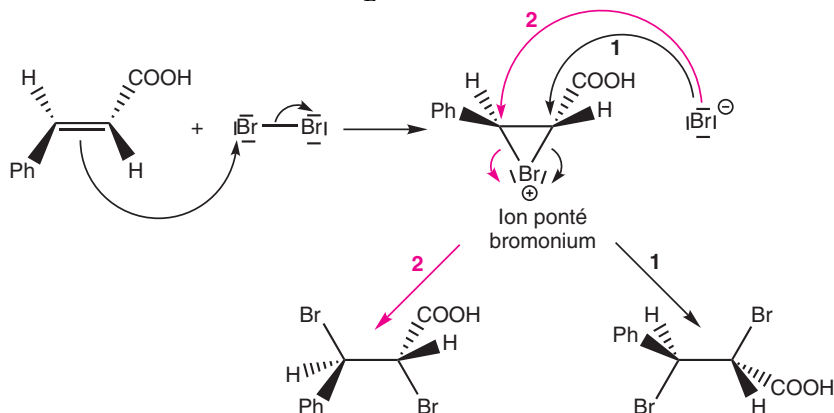
Ordre de priorité sur C^2 : $\text{COOH} > \text{H}$

Ordre de priorité sur C^3 : $\text{Ph} > \text{H}$

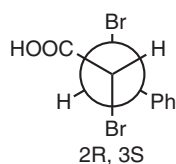
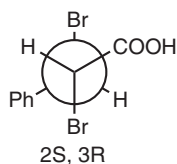
2. L'équation-bilan est :



Le mécanisme de la réaction est une A_E :



3.



Ordre de priorité sur C^2 : $\text{Br} > C^3 > \text{COOH} > \text{H}$
 Ordre de priorité sur C^3 : $\text{Br} > C^2 > \text{Ph} > \text{H}$

Les produits obtenus sont l'acide (2S,3R)-2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque et l'acide (2R,3S)-2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque.

4. Pour isoler les cristaux obtenus, il suffit de les filtrer sur verre fritté ou sur büchner. Le schéma du montage expérimental est représenté dans le chapitre 19. D'après l'énoncé, le filtrat obtenu est de couleur orange. Cette couleur est due au dibrome qui n'a pas réagi. Le dibrome est un liquide rouge très dense ($d = 3,12$). Il faut détruire le dibrome en excès avant de jeter le filtrat dans la poubelle à solvants usés. Il existe deux méthodes : soit ajouter une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium pour dismuter le dibrome en ions bromure et bromate, soit ajouter du thiosulfate de sodium pour réduire le dibrome en ions bromure.

5. On commence par calculer les quantités de réactifs introduits au départ pour déterminer le réactif limitant.

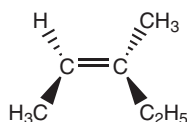
$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Ph}-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{COOH}$		
$n_a = \frac{m_a}{M_a} = 3,72 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$n_{\text{Br}_2} = \frac{v_{\text{Br}_2} \times \rho_{\text{Br}_2}}{M_{\text{Br}_2}}$ $= 3,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	0

$n_a < n_{\text{Br}_2}$ donc l'acide cinnamique est le réactif limitant. Le nombre de mole théorique produit est $n_{\text{ap, théo}} = 3,72 \cdot 10^{-2}$ mol et le nombre de mole de produit obtenu est : $n_{\text{ap, exp}} = 3,35 \cdot 10^{-2}$ mol. Le rendement η est donc :

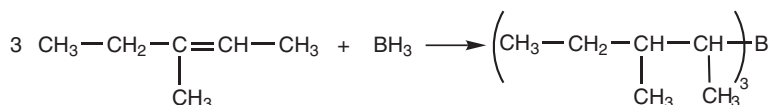
$$\eta = \frac{n_{\text{ap, exp}}}{n_{\text{ap, théo}}} \times 100 = 90 \%$$

Pour vérifier la pureté des cristaux obtenus, il est possible de mesurer leur point de fusion sur un banc Kofler.

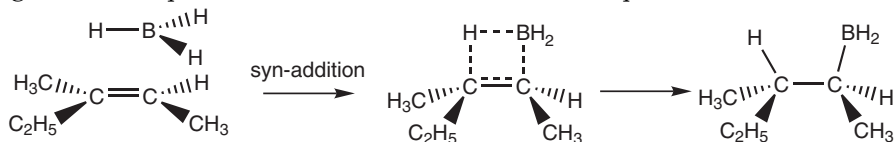
4 1.a. Le (Z)-3-méthylpent-2-ène a pour formule semi-développée :



Le composé A est un trialkylborane. L'équation-bilan de la réaction est :

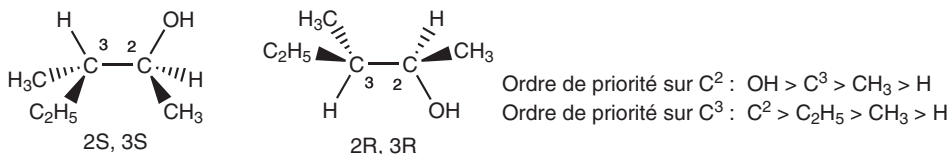


b. Pour répondre à cette question, il est nécessaire d'écrire le mécanisme de la réaction. Il s'agit d'une A_E qui fait intervenir un état de transition à quatre centres :

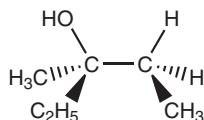


Comme il s'agit d'une syn-addition, la réaction est stéréosélective. L'atome de bore se lie à l'atome de carbone le moins encombré, la réaction est donc régiosélective.

2.a. L'hydroboration suivie d'une oxydation conduit au composé B : le (2*S*, 3*S*)-3-méthylpentan-2-ol et le (2*R*, 3*R*)-3-méthylpentan-2-ol.

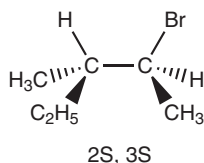


b. Par hydratation du (Z)-3-méthylpent-2-ène, on obtient le 3-méthylpentan-3-ol de formule :



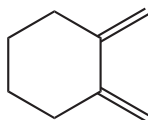
Ce produit ne possède pas d'atome de carbone asymétrique. Le 3-méthylpentan-3-ol est un isomère de position du 3-méthylpentan-2-ol.

3.a. Cette fois, l'hydroboration est suivie d'une halogénéation. C'est l'atome de brome qui remplace —BH_2 . Le composé C est le (2*S*, 3*S*)-2-bromo-3-méthylpentane et le (2*R*, 3*R*)-2-bromo-3-méthylpentane



b. Lors de l' A_R de HBr sur le (Z)-3-méthylpent-2-ène, on obtient le 2-bromo-3-méthylpentane sous forme du couple d'énantiomères (*R*^{*}, *R*^{*}) et (*R*^{*}, *S*^{*}) car la réaction n'est pas stéréospécifique, l'intermédiaire réactionnel étant un carboradical. On obtient donc un mélange de 4 produits.

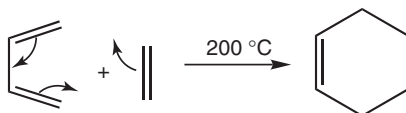
5 1. Pour qu'un diène réagisse selon une réaction de Diels-Alder, il doit avoir la stéréochimie s-cis. Seul le diène



possède cette stéréochimie. L'autre diène possède la stéréochimie s-trans.

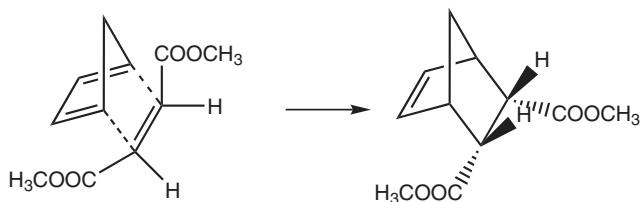
Remarque : la lettre s indique qu'on considère la conformation autour de la liaison simple qui se trouve entre les deux doubles liaisons.

2. Lorsqu'on chauffe, en phase gazeuse, du s-cis butadiène avec de l'éthylène, il se produit une syn-addition :

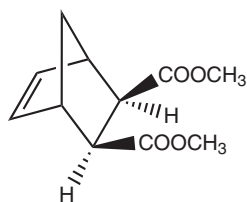


3. La réaction de Diels-Alder s'effectue plus facilement avec un diène riche en électrons (par exemple le cyclopentadiène) et un diénophile pauvre en électrons (par exemple l'anhydride maléique).

4.a. On obtient le composé endo B :

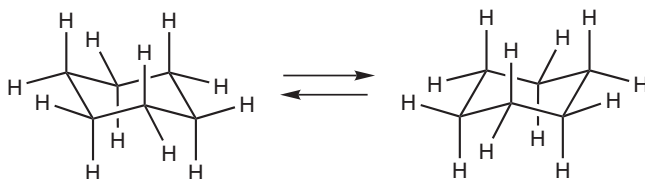


b. C'est le composé *exo* qui est minoritaire :

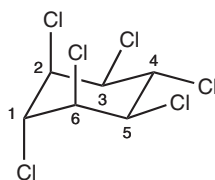


6 1. a. Par chloration radicalaire, on obtient le 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane mais les 6 atomes de chlore peuvent être en position axiale ou équatoriale sur la conformation chaise du cyclohexane. Il s'agit d'isomères de conformation donc de stéréoisomères. Les isomères de constitution ont même formule brute mais des formules semi-développées planes différentes. Les stéréoisomères sont des isomères de même formule développée qui ne diffèrent que par la disposition de leurs atomes dans l'espace.

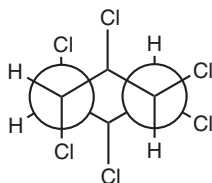
b. La conformation la plus stable de la molécule de cyclohexane est la conformation chaise :



En choisissant arbitrairement l'une des conformations chaise, la représentation en perspective de la molécule de lindane est :

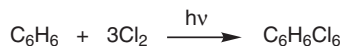


On représente uniquement les atomes de chlore pour que le schéma soit plus clair. D'après la numérotation arbitraire de la représentation en perspective, on projette selon l'axe 1,2 et l'axe 5,4 pour tracer la représentation de Newman :



c. Le lindane n'est pas chiral.

d. L'équation-bilan de la réaction est :

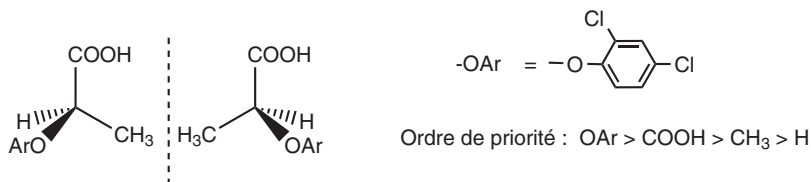


Cette expérience doit être réalisée sous une sorbonne car le benzène est cancérigène et le dichlore est toxique.

2.a. La molécule de 2,4-DP possède une fonction éther et une fonction acide carboxylique.

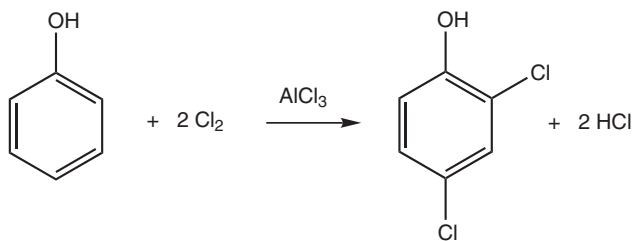
b. La molécule de 2,4-DP possède un carbone asymétrique (celui qui porte la fonction éther et la fonction acide) et ne possède ni plan, ni centre de symétrie. Cette molécule n'est donc pas superposable à son image par rapport à un miroir plan. Par conséquent, elle est chirale.

c. La représentation de Cram de la molécule de 2,4-DP est :

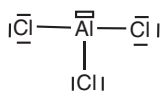


d. Les stéréoisomères représentés sont des énantiomères. Ils ont les mêmes propriétés physiques et ne diffèrent que par le sens de leur pouvoir rotatoire.

3.a. L'équation-bilan de la synthèse du 2,4-dichlorophénol est :



La structure de Lewis de AlCl_3 est :

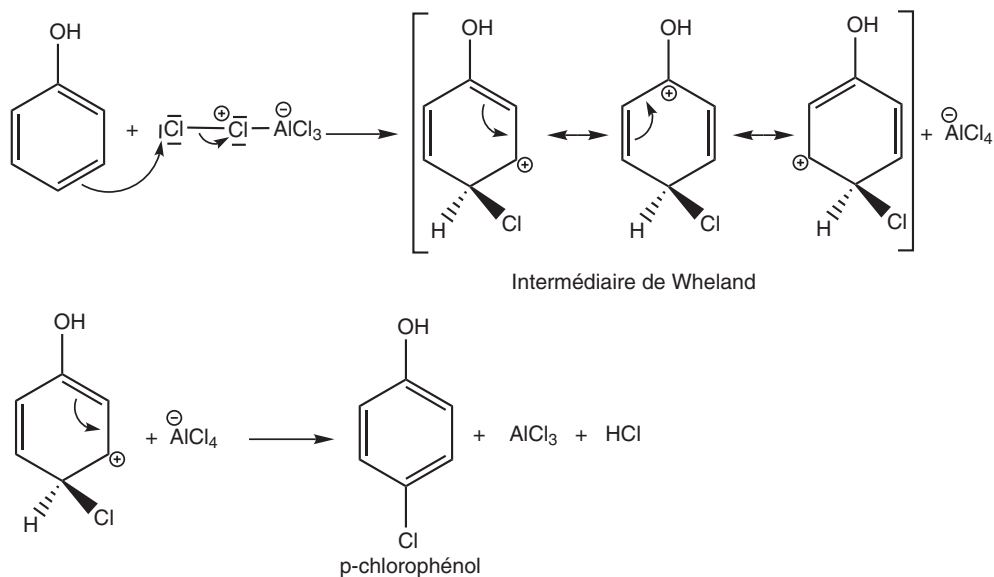


C'est un catalyseur qui permet de former l'entité électrophile selon :

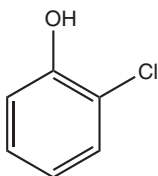


Ensuite le mécanisme de la réaction se poursuit selon :

Pour S_E en para :

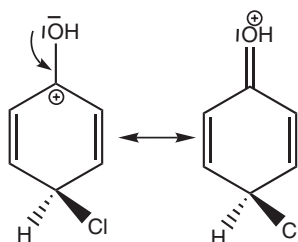


La S_E peut aussi s'effectuer en ortho pour donner :



En effet, lorsque la substitution électrophile a lieu en ortho et para, il est possible d'écrire une forme mésomère supplémentaire pour l'intermédiaire de Wheland :

Pour S_E en para :

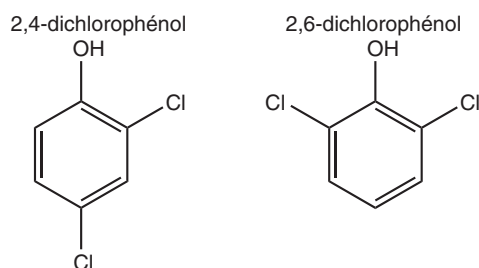


L'intermédiaire réactionnel formé lors de la S_E en ortho et para est plus stable que celui formé lors d'un S_E en méta. Les produits formés sont donc le p-chlorophénol et l'o-chlorophénol. Entre ces deux produits formés, l'isomère para est majoritaire, en raison de l'encombrement stérique plus important dans le cas de l'isomère ortho.

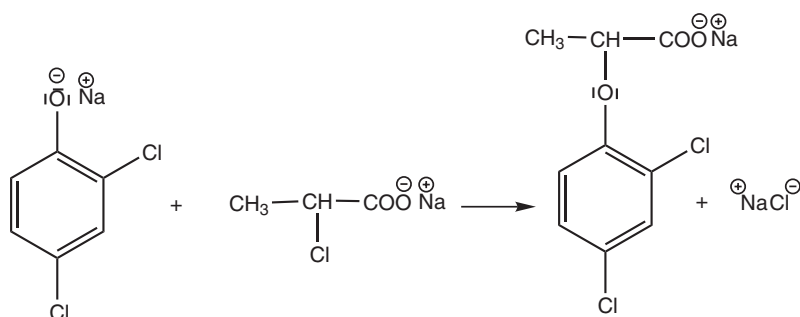
b. Lorsqu'une réaction se déroule sous contrôle cinétique, le produit majoritaire est celui qui se forme le plus vite. Dans cette S_E , l'étape cinétiquement déterminante est celle de formation de l'intermédiaire de Wheland.

c. Lors de la monochloration du phénol, le substituant OH en exerçant un effet +M sur le cycle aromatique stabilise l'intermédiaire réactionnel. Cela augmente la vitesse de l'étape cinétiquement limitante par rapport à la S_E du benzène.

d. Sur les formules du 2,4-dichlorophénol et 2,6-dichlorophénol, on constate que l'encombrement stérique est plus important pour le 2,6-dichlorophénol.



e. L'équation-bilan est :



f. Le produit obtenu présente une activité optique et possède un pouvoir rotatoire. Mais à partir de la configuration absolue, on ne peut pas prédire le signe de ce pouvoir rotatoire.

g. La relation est la loi de Biot :

$$\alpha_D^{20} = [\alpha]_D^{20} \ell c$$

α est l'angle de rotation (en degré) ; ℓ est l'épaisseur de la solution traversée (en dm) ; c est la concentration massique de la solution (en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$). Le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{20}$ s'exprime en $^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$.

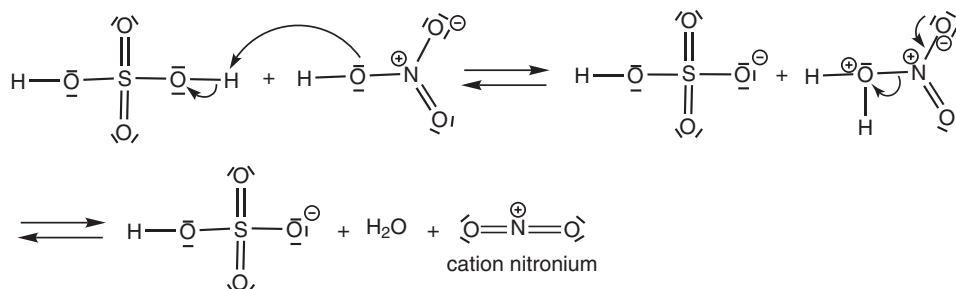
La lettre D correspond à la raie jaune du sodium (589 nm), longueur d'onde utilisée pour la mesure du pouvoir rotatoire. Le chiffre 20 est la température de mesure (en $^\circ\text{C}$).

7 1. La benzocaïne contient une fonction ester et une fonction amine. Le nom de la benzocaïne est le 4-aminobenzoate d'éthyle et sa formule brute est $C_9H_{11}O_2N$. La masse molaire correspondante est $165 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. On en déduit les pourcentages en masse relatifs aux différents éléments : $\% \text{ C} = 9 \times 12 \times 100/165 = 65,45$; $\% \text{ H} = 11 \times 1 \times 100/165 = 6,67$; $\% \text{ O} = 2 \times 16 \times 100/165 = 19,40$; $\% \text{ N} = 1 \times 14 \times 100/165 = 8,48$.

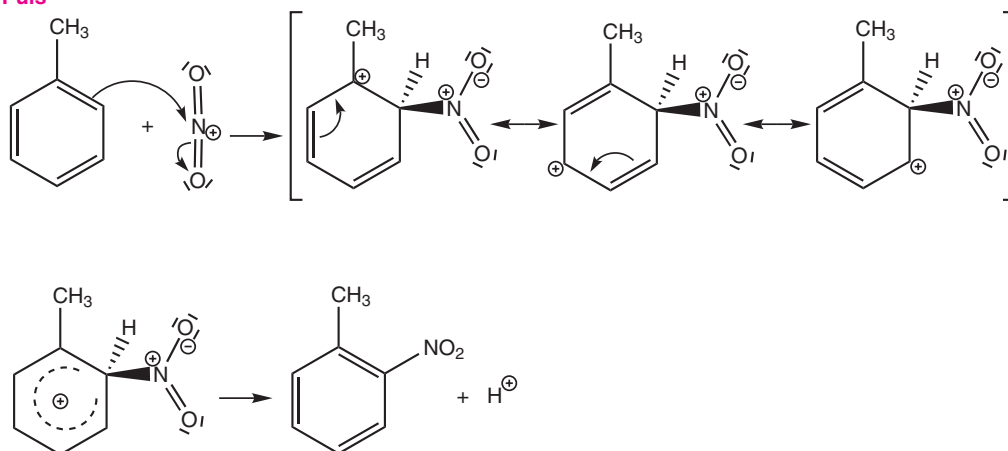
2.a. En général, on effectue la réaction en présence d'un mélange HNO_3 et H_2SO_4 appelé mélange sulfonitrique pour former l'électrophile, ion nitronium NO_2^+ . L'acide sulfurique est un catalyseur. Le mécanisme de la réaction de nitration est décrit en prenant comme exemple la S_E en ortho :



Cette équation-bilan correspond aux deux équations :

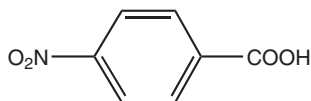


Puis

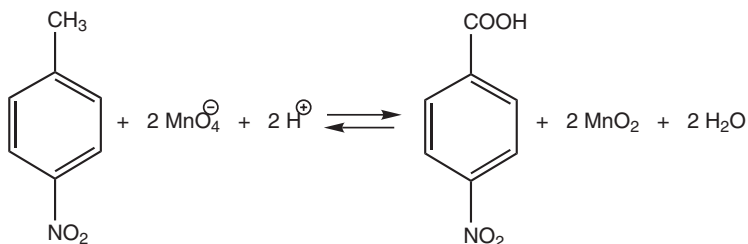


b. Comme le groupe méthyle oriente la réaction de S_E en ortho et para, les deux isomères obtenus sont le p-nitrotoluène et l'o-nitrotoluène.

3.a. Le composé B est :

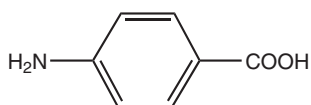


Il est obtenu par la réaction d'oxydoréduction décrite par l'équation-bilan :

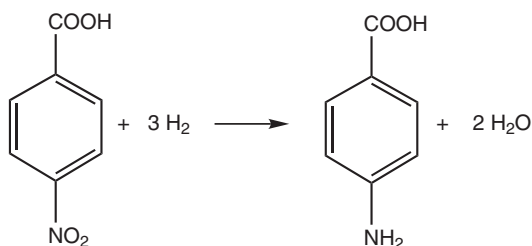


b. À la place de KMnO_4 , il est possible d'utiliser tout autre oxydant puissant comme par exemple les chromates, mais ces oxydants sont plus toxiques.

4.a. Par hydrogénation, le groupe nitro est réduit en groupe amine pour donner le composé C :



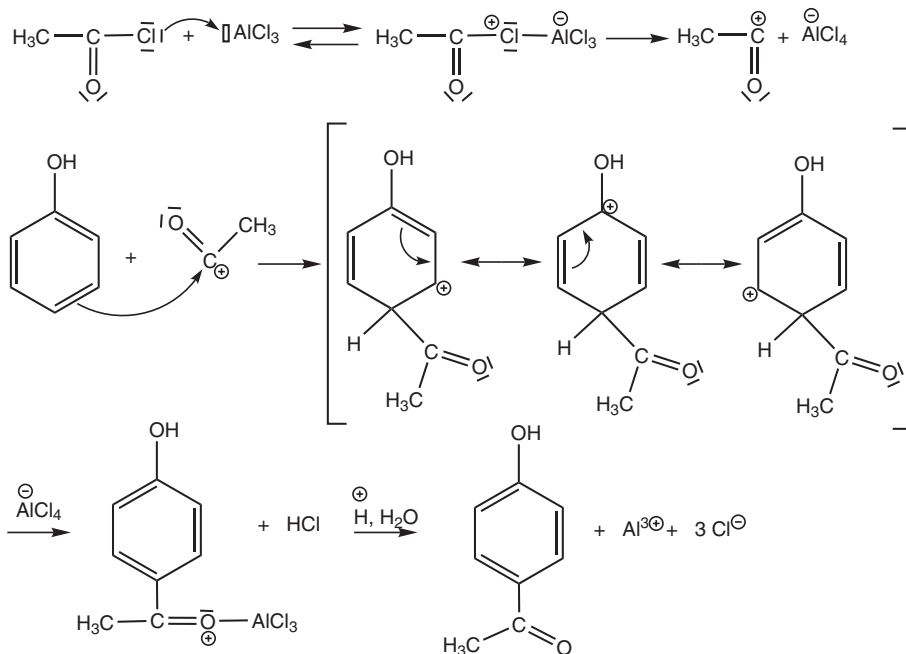
L'équation-bilan de la réaction est :



b. Si la réaction s'effectue à une pression très élevée, le cycle aromatique risque d'être hydrogéné à son tour.

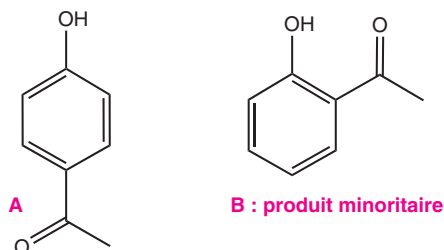
5. Pour identifier la benzocaïne, il est possible de mesurer, à l'aide d'un banc Kofler, la température de fusion du produit solide obtenu ou d'utiliser les techniques spectroscopiques (IR, UV ou RMN). Le cycle aromatique absorbe en UV, les groupes amine et ester ont des bandes caractéristiques en IR et la mise en évidence des différents protons de la molécule peut être faite par RMN.

8 1.a. Il s'agit d'une réaction de Friedel et Crafts dont le mécanisme est :

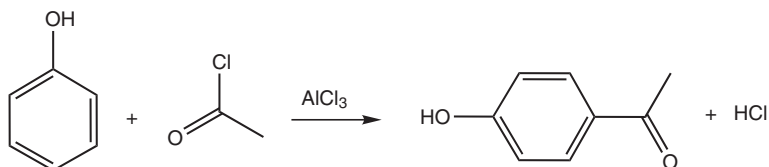


Le traitement du produit par de l'eau acidifié permet de libérer la cétone formée.

b. On peut obtenir la S_E en ortho ou para, mais en raison de l'encombrement stérique le produit majoritaire sera A :



c. Pour calculer le rendement de la réaction, on écrit l'équation-bilan et on détermine le réactif limitant.



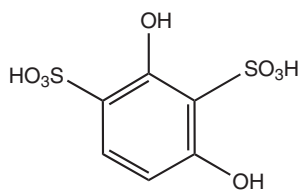
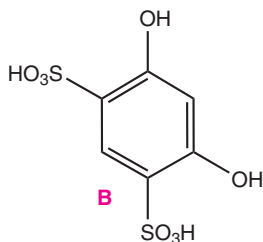
$$n_{\text{PhOH}} = \frac{m_{\text{PhOH}}}{M_{\text{PhOH}}} = 0,10 \text{ mol} ; n_{\text{ClEt}} = \frac{m_{\text{ClEt}}}{M_{\text{ClEt}}} = 0,11 \text{ mol} ; n_{\text{AlCl}_3} = \frac{m_{\text{AlCl}_3}}{M_{\text{AlCl}_3}} = 0,20 \text{ mol}$$

Le réactif limitant est le phénol. On remarque que la quantité de AlCl_3 correspond à deux équivalents de phénol. Ce qui est en accord avec le mécanisme de la réaction.

On peut obtenir au maximum $0,10 \times 136 = 13,6$ g de A. Le rendement est égal à $11,2 \times 100/13,6 = 82$ %.

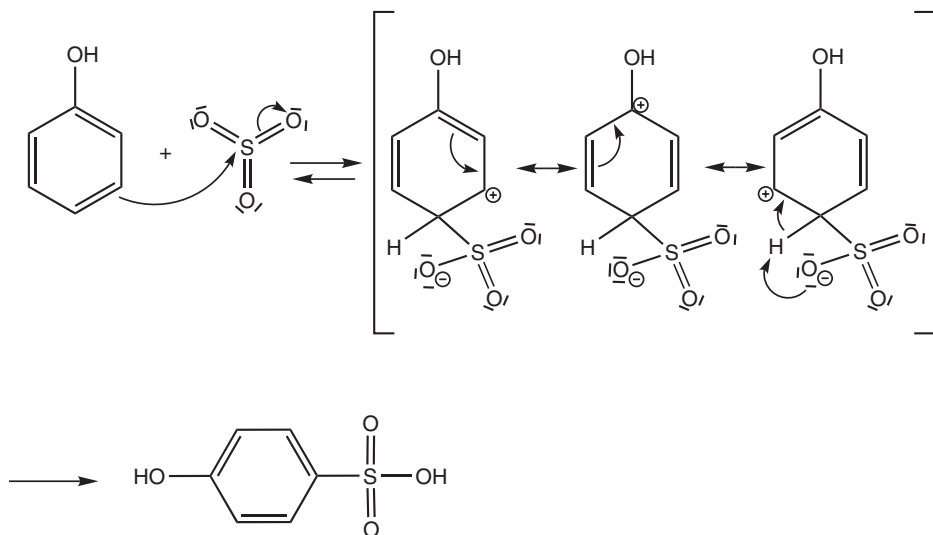
d. Il faut choisir un solvant qui ne réagit pas avec les réactifs. Pour cette réaction, un solvant aprotique apolaire comme le toluène peut être utilisé. En effet, le phénol réagira plus vite que le toluène.

2.a. Le produit B formé est :

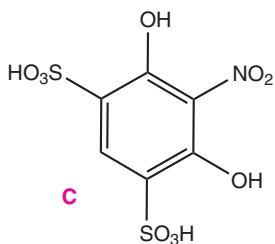


Ce produit présente un encombrement stérique trop important

On utilise un oléum : solution de 10 à 40 % de SO_3 dans l'acide sulfurique. Le mécanisme de la réaction de monosulfonation du phénol conduit à une S_E en ortho et para. On décrit celui conduisant à l'isomère para :

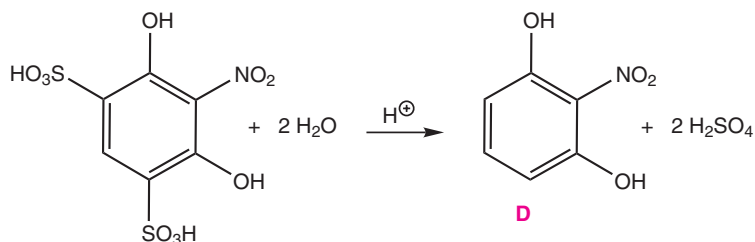


b. Le produit C a pour formule :



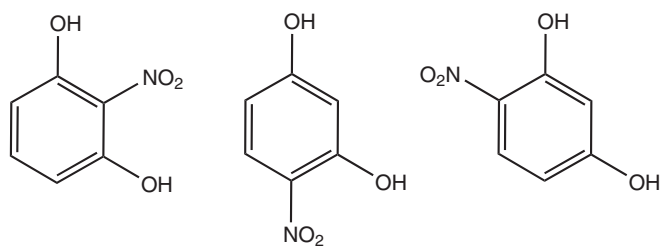
La S_E est orientée en ortho et para par les groupes activant $-\text{OH}$ et en méta les groupes désactivant $-\text{SO}_3\text{H}$.

c. L'équation-bilan de la réaction est :



Le nom du produit D est le 2-nitrórésorcinol.

De cette façon, on obtient le produit D pur. Si la nitration directe du résorcinol avait été effectuée, on aurait obtenu un mélange de produits :



et le produit D aurait été minoritaire en raison de l'encombrement stérique important.

Les composés halogénés

Ce chapitre regroupe les dérivés monohalogénés des alcanes et les organomagnésiens. Les principales réactions sur les halogénoalcanes sont des réactions de substitution nucléophile (S_N1 et S_N2), des réactions de β -élimination ($E1$ et $E2$) et les réactions de synthèse des organomagnésiens. Les organomagnésiens jouent le rôle de base dans des réactions acide-base et le rôle de nucléophile dans les réactions de substitution nucléophile et dans les réactions d'addition nucléophile.

1. Les dérivés halogénés des alcanes	558
1.1. Structure et propriétés physiques	558
1.2. Réactivité de la liaison carbone-halogène	558
1.3. Réactions de substitution nucléophile (S_N)	558
1.4. Réactions d'élimination (E)	561
1.5. Compétition S_N1/S_N2 ou $E1/E2$	563
1.6. Compétition substitution nucléophile/élimination (S_N-E)	563
2. Les organomagnésiens	563
2.1. Structures des organométalliques	563
2.2. Réactivité de la liaison carbone-magnésium	565
2.3. Réactions avec les composés à hydrogène labile	565
2.4. Réactions de substitution nucléophile (S_N)	565
2.5. Réactions d'addition nucléophile (A_N)	566
2.6. Réactions d'oxydation	568

1. LES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DES ALCANES

1.1. Structure et propriétés physiques

Les dérivés halogénés des alcanes sont des composés possédant au moins une liaison carbone-halogène notée $C-X$. Les plus simples d'entre eux sont les dérivés monohalogénés des alcanes, nommés **halogénoalcanes** ou halogénures d'alkyle. Ils ont pour formule brute $C_nH_{2n+1}X$. Ils ne contiennent que des atomes de carbone à l'état d'hybridation sp^3 . Toutes les liaisons sont des liaisons simples σ . On distingue les halogénoalcanes primaires (notés C^I), secondaires (notés C^{II}) et tertiaires (notés C^{III}) selon le nombre de groupe alkyle (un, deux ou trois) situé sur l'atome de carbone porteur de l'atome d'halogène.

La liaison $C-X$ est fortement polarisée $R_3C^{\delta+} - X^{\delta-}$ et possède un moment dipolaire permanent. Elle est d'autant plus forte et courte que l'halogène est plus électronégatif (l'électronégativité suit l'ordre : $F > Cl > Br > I$). De plus, la liaison $C-X$ est polarisable. Cette polarisabilité est d'autant plus importante que le rayon atomique de X est important et que la liaison $C-X$ est longue. Elle suit l'ordre $C-F \ll C-Cl < C-Br < C-I$ et $<$ détermine l'ordre de réactivité des dérivés halogénés.

À $25^\circ C$ et 1 atm, CH_3Cl et CH_3Br sont des gaz. En revanche, C_2H_5Cl est un gaz et C_2H_5Br est un liquide. À partir de $n = 3$, tous les dérivés chlorés et bromés sont des liquides. Dès $n = 1$, tous les dérivés iodés sont liquides. Les constantes physiques des halogénoalcanes sont supérieures à celles des alcanes de même squelette carboné et leur densité est nettement plus grande.

Les dérivés halogénés sont insolubles dans l'eau, mais sont de bons solvants organiques.

1.2. Réactivité de la liaison carbone-halogène

Comme la liaison $C-X$ est polarisée, le carbone déficitaire en électrons peut subir l'attaque d'un réactif nucléophile qui conduit à la substitution de l'atome d'halogène par le nucléophile. Il s'agit des réactions de **substitution nucléophile** (S_N).

D'autre part, la polarisation de la liaison $C-X$ entraîne la mobilité de l'atome d'hydrogène situé sur le carbone en β de l'atome d'halogène. Cet hydrogène peut être facilement arraché par des bases pour donner lieu aux réactions d'**élimination** ou **β -élimination** (E).

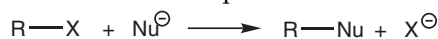
Les réactions de S_N et E peuvent être des réactions compétitives si le réactif présente à la fois le comportement d'une base et d'un nucléophile.

Remarque : dans ce chapitre, nous allons détailler les caractéristiques et mécanismes des réactions de S_N et E , mais ces réactions peuvent évidemment se produire, de façon identique, avec d'autres composés (alcool, époxyde, éther, amine, thiol...).

1.3. Réactions de substitution nucléophile (S_N)

Les réactions de S_N sont classées en deux catégories : les réactions de substitution nucléophile monomoléculaire et les réactions de substitution nucléophile bimoléculaire.

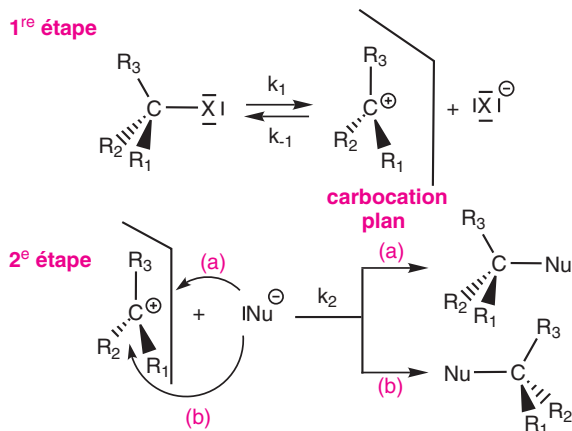
L'équation-bilan de ces réactions est identique :



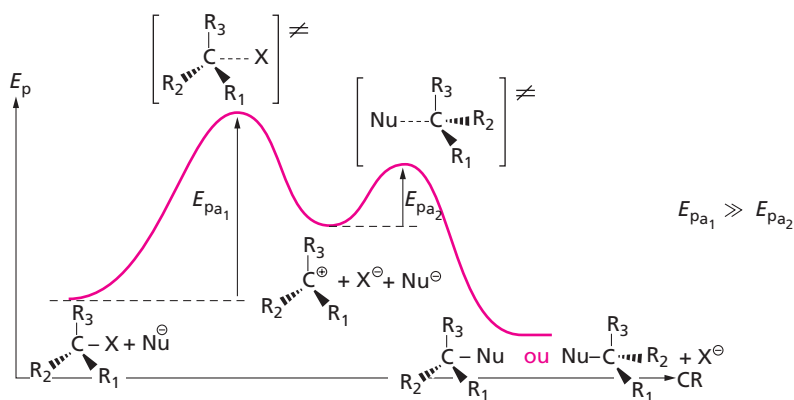
où Nu^{\ominus} est un nucléophile neutre ou chargé négativement.

Substitution nucléophile monomoléculaire (S_N1)

- Le mécanisme de la réaction de substitution nucléophile monomoléculaire se déroule en deux étapes :



avec $R_1 \neq R_2 \neq R_3 = H$ ou groupe alkyle. La première étape est la plus lente, par conséquent c'est l'étape cinétiquement limitante. La vitesse de la réaction est $v = k_1[RX]$. Le profil énergétique est celui d'une réaction en deux étapes avec un intermédiaire réactionnel et deux états de transition :



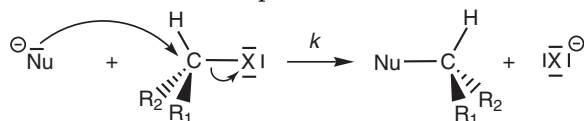
- La réaction est **non stéréosélective** puisqu'il y a équiprobabilité de l'attaque de Nu^{\ominus} de part et d'autre du plan du carbocation. Le produit obtenu correspond au mélange racémique, optiquement inactif par compensation des activités optiques.
- Le carbocation formé est d'autant plus stable qu'il est plus substitué. D'autre part, le passage d'un atome de carbone sp^3 à un atome de carbone sp^2 (dans le carbocation)

correspond à une décompression stérique des substituants. L'ordre de réactivité des halo-génoalcanes est donc le suivant : $C^{III} > C^{II} \gg C^I$. En pratique, parmi les halogénures primaires, seuls ceux dont le carbocation peut être stabilisé par effet mésomère réagissent selon une S_N1 .

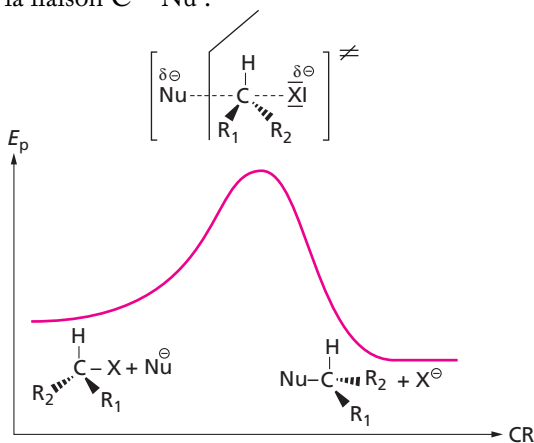
Les ions formés lors de la première étape du mécanisme sont d'autant plus stabilisés que la polarité du solvant est élevée. Plus un solvant est polaire, plus la réaction est rapide. Un solvant protique favorise la réaction en améliorant la solvatation de l'anion X^\ominus formé.

Substitution nucléophile bimoléculaire (S_N2)

- Le mécanisme de la substitution nucléophile bimoléculaire s'effectue en une seule étape :



avec R_1 et $R_2 = H$ ou groupe alkyle. Le profil énergétique est celui d'une réaction avec un seul état de transition correspondant simultanément à la rupture de la liaison $C-X$ et à la formation de la liaison $C-Nu$:



Il y a attaque directe de Nu^\ominus sur l'atome de carbone fonctionnel. La vitesse de la réaction est de la forme $v = k[RX].[Nu^\ominus]$. Elle augmente avec la concentration et la force du nucléophile. La vitesse diminue quand le nucléophile est plus volumineux. L'approche du nucléophile est très sensible à l'encombrement du substrat. En effet, l'état de transition pentacoordiné est d'autant plus déstabilisé que l'encombrement stérique au niveau du carbone fonctionnel est important. La vitesse de la réaction suit l'ordre : $C^I > C^{II} \gg C^{III}$. En général, les halogénures tertiaires ne réagissent pas selon une S_N2 .

- La réaction se produit avec **inversion de configuration** (comme le retournement d'un parapluie) dite **inversion de Walden**. La configuration absolue du produit obtenu est opposée à celle du substrat, lorsque le groupe nucléophile et le groupe nucléofuge ont même priorité d'après les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog. La réaction est donc **stéréospécifique** et plus particulièrement **énantiospécifique**.

- La réaction S_N2 ne nécessite qu'un solvant peu polaire. Par contre, un solvant protique diminue le pouvoir nucléophile de Nu^\ominus et donc défavorise la réaction.

Remarque : dans le cas d'halogénures secondaires, un solvant polaire et protique induit une S_N1 ; un solvant peu polaire et aprotique induit une S_N2 .

1.4. Réactions d'élimination (E)

Les réactions d'élimination sur les halogénoalcanes ont pour équation-bilan :



avec B^\ominus = base chargée négativement ou neutre. Ce sont les réactions inverses des réactions d' A_E de HX sur les alcènes.

On distingue les réactions d'élimination monomoléculaire et les réactions d'élimination bimoléculaire.

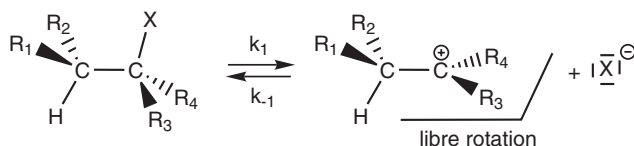
Lorsqu'il y a plusieurs atomes d'hydrogène sur des atomes de carbone en β de l'atome d'halogène, il se forme un alcène majoritaire parmi les différents isomères de position possibles. Les réactions E1 et E2 sont partiellement **régiosélectives**. Afin de savoir quel alcène est formé majoritairement, on applique la **règle de Zaitsev**.

Règle de Zaitsev : Lors d'une élimination, sous contrôle thermodynamique, on obtient majoritairement l'alcène le plus stable. C'est-à-dire que la double liaison formée est en position conjuguée avec d'autres doubles liaisons, lorsque c'est possible, sinon on forme l'alcène le plus substitué.

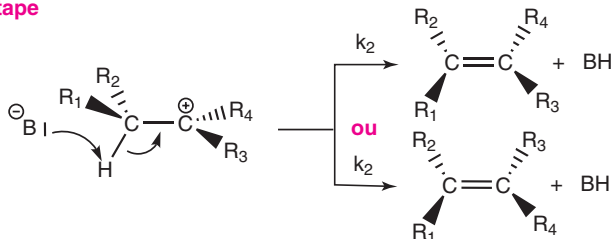
Élimination monomoléculaire (E1)

- Comme pour la S_N1 , le mécanisme de la réaction E1 se déroule en deux étapes, la première étape étant identique à celle de la S_N1 :

1^{re} étape



2^e étape

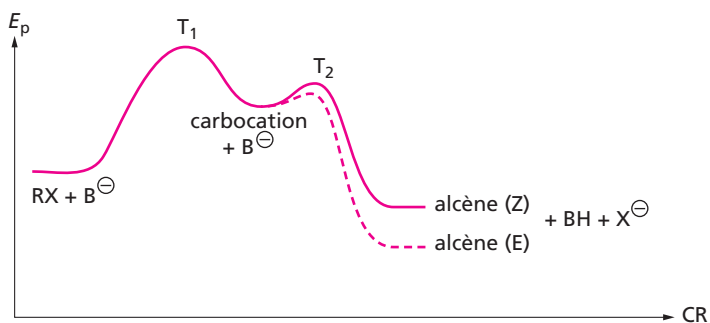


- Comme pour la S_N1 , la première étape est l'étape cinétiquement limitante et la vitesse de la réaction a pour expression :

$$v = k_1[RX]$$

L'influence du substrat et l'influence du solvant sont comparables pour les réactions S_N1 et E1.

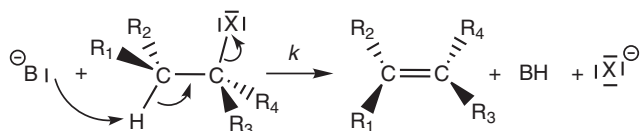
- Par libre rotation autour de la liaison $C-C^+$, il est possible d'obtenir les deux diastéréoisomères Z et E. La réaction est **non stéréosélective**, mais l'alcène E est obtenu préférentiellement.
- Le profil énergétique est semblable à celui du mécanisme de la réaction S_N1 .



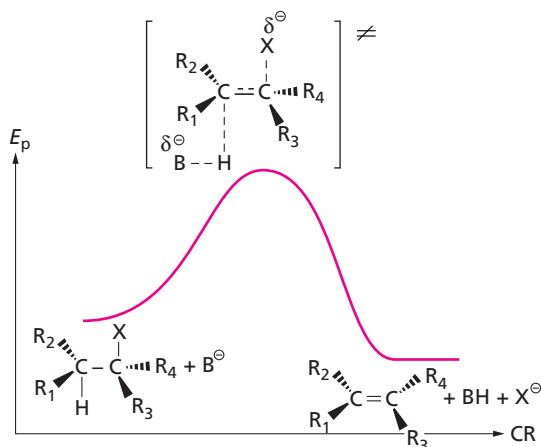
La réaction E1 est plus exothermique qu'une réaction S_N1 .

Élimination bimoléculaire (E2)

- Le mécanisme de la réaction E2 en une seule étape est dit **mécanisme concerté** :



Le profil énergétique est celui d'une réaction en une seule étape avec un seul état de transition :



- Dans l'état de transition, les atomes H et X sont en position décalée anti. Il s'agit d'une **élimination anti**. La réaction est donc **stéréospécifique** et plus particulièrement **diastéréospécifique**.
- Comme plus un alcène est substitué, plus il est stable, la facilité de la réaction d'élimination selon un mécanisme E2 suit l'ordre : $C^{III} > C^{II} > C^I$.
- La vitesse de la réaction a pour expression :

$$v = k[RX].[B^{\ominus}]$$

La vitesse croît avec la force de la base. La polarité du solvant a la même influence pour une E2 que pour une S_N2 .

1.5. Compétition S_N1/S_N2 ou E1/E2

Pour choisir entre un mécanisme monomoléculaire ou bimoléculaire, il faut considérer les différents critères dans l'ordre suivant :

- la classe du substrat : un substrat primaire subira plutôt un mécanisme bimoléculaire tandis qu'un substrat tertiaire suivra un mécanisme monomoléculaire ;
- le caractère protique ou aprotique du solvant ;
- le pouvoir nucléophile ou basique du réactif (Nu^{\ominus} ou B^{\ominus}) ;
- le pouvoir nucléofuge du groupe partant (puisque la vitesse augmente avec le pouvoir nucléofuge de X^{\ominus} , c'est-à-dire avec la polarisabilité de la liaison C—X).

1.6. Compétition substitution nucléophile/élimination (S_N -E)

Comme une base est aussi un nucléophile, il peut y avoir compétition entre les réactions S_N et E, ce qui conduit à l'obtention d'un mélange de produits. Pour essayer de prévoir la réaction favorisée il faut prendre en compte tous les paramètres expérimentaux.

Un nucléophile puissant, peu basique, favorise la réaction de substitution nucléophile.

Par contre, une réaction d'élimination est favorisée par une élévation de température, par une base puissante et peu nucléophile (cas d'une base très encombrée), ou par un fort encombrement de l'atome de carbone fonctionnel.

2. LES ORGANOMAGNÉSIENS

2.1. Structures des organométalliques

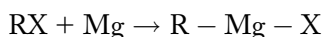
Les organométalliques sont des composés qui possèdent au moins une liaison carbone-métal notée C—M. Le métal peut être le magnésium, le lithium, le zinc, le cadmium, le cuivre etc... La liaison C—M est covalente et polarisée : $C^{\delta\ominus}-M^{\delta\oplus}$. Sa réactivité dépend de son caractère ionique qui varie selon la nature du métal :

Liaison	C—Li	C—Mg	C—Zn	C—Cd
$\Delta\chi = \chi_{\text{C}} - \chi_{\text{M}}$ (échelle de Pauling)	1,57	1,24	0,90	0,86
% caractère ionique	46	32	18	17

Chaque organométallique possède une réactivité propre.

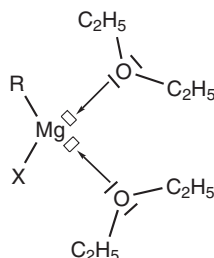
Les organomagnésiens sont des composés ayant pour formule soit R—Mg—R dans le cas des **organomagnésiens symétriques**, soit R—Mg—X dans le cas des **organomagnésiens mixtes** qu'on appelle aussi **réactifs de Grignard**. Le nom des organomagnésiens mixtes en nomenclature systématique est **halogénure d'alkylmagnésium**. Dans la suite, nous allons nous intéresser aux organomagnésiens mixtes.

• **Préparation des organomagnésiens mixtes** : les organomagnésiens mixtes sont préparés à partir des halogénoalcanes, en solvant rigoureusement anhydre, selon la réaction exothermique :

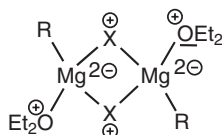


Les organomagnésiens formés peuvent réagir avec le dioxygène et le dioxyde de carbone. Ils sont donc synthétisés sous atmosphère inerte de diazote ou d'argon. De plus les organomagnésiens ne sont pas isolés, ce sont des intermédiaires de synthèse.

• **Le solvant** utilisé ne doit pas posséder d'hydrogène mobile et doit avoir un caractère basique de Lewis. Les solvants habituellement employés sont l'éthoxyéthane (éther), le tétrahydrofurane (THF), le dioxane ou des amines tertiaires. L'organomagnésien obtenu existe sous forme solvatée. Il y a une double coordination avec le solvant :



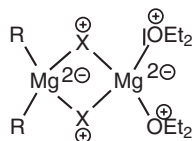
En solution plus concentrée, une dimérisation est envisagée :



Certains échangeurs peuvent se produire selon l'équilibre de Schlenk :



pour donner une nouvelle structure :



2.2. Réactivité de la liaison carbone-magnésium

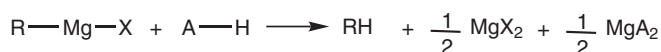
À cause de la polarité de la liaison $\text{C}^{\delta-} - \text{Mg}^{\delta+}$, l'atome de carbone porteur de la charge partielle δ^- possède un double caractère :

- un caractère fortement basique qui lui permet de réagir sur tous les composés contenant un hydrogène labile ;
- un caractère nucléophile qui lui permet de réagir avec des composés porteurs d'un carbone déficitaire en électrons.

Lorsque ce carbone est saturé et possède un groupe partant, cela conduit à des réactions de substitution nucléophile. Lorsque ce carbone est insaturé, cela conduit à des réactions d'addition nucléophile.

2.3. Réactions avec les composés à hydrogène labile

Un organomagnésien peut réagir avec les composés possédant un atome d'hydrogène labile. Ce qui conduit à la destruction de l'organomagnésien mixte selon la réaction :

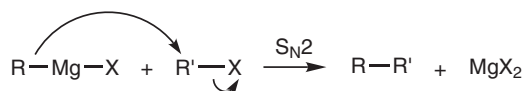


Le réactif AH peut être de l'eau, un alcool, un phénol, un acide carboxylique, une amine (I et II), un amide (I et II) ou un alcyne vrai.

2.4. Réactions de substitution nucléophile (S_{N})

• Action sur les halogénoalcane

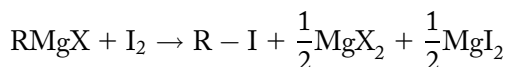
La réaction entre un organomagnésien et un halogénoalcane s'écrit :



Cette réaction, dite **couplage de Wurtz** (avec $\text{R}' = \text{R}$), est concurrente de la synthèse d'un organomagnésien. Pour l'éviter, le magnésium est en excès et l'halogénoalcane est introduit progressivement dans le milieu réactionnel.

• Action du diiode

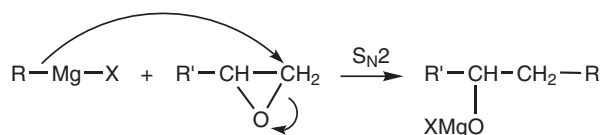
La réaction entre un organomagnésien et le diiode est :



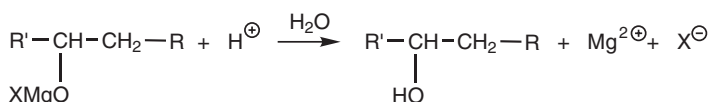
Cette réaction est une des méthodes pour doser l'organomagnésien formé, en utilisant du diiode en excès et en effectuant un dosage en retour par le thiosulfate de sodium.

• Action sur les époxydes

Lors de la réaction d'un organomagnésien sur un époxyde dissymétrique, l'organomagnésien attaque le carbone le moins encombré selon le mécanisme :



Puis, on effectue une hydrolyse en milieu acide pour obtenir un alcool secondaire :

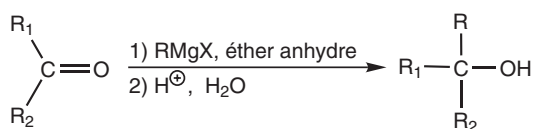


Si $\text{R}' = \text{H}$, on obtient un alcool primaire.

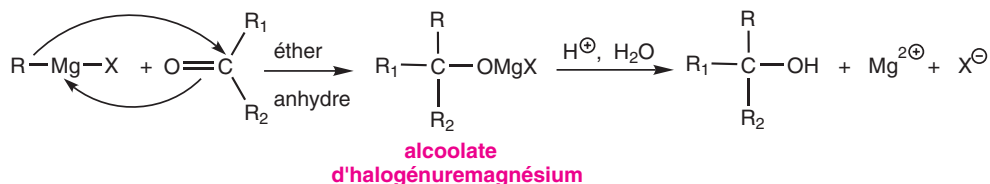
2.5. Réactions d'addition nucléophile (A_{N})

• Action sur les dérivés carbonylés (aldéhydes, cétones)

Un organomagnésien réagit sur un aldéhyde ou une cétone pour donner, après hydrolyse, un alcool selon la réaction :



Le schéma réactionnel est le suivant :



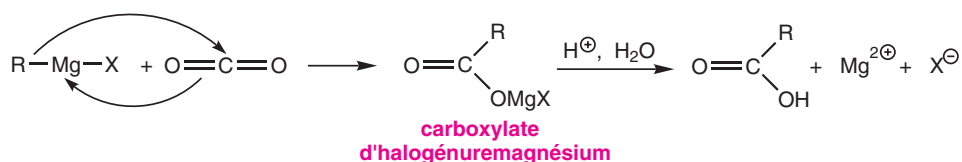
Comme le groupe carbonyle est plan, il y a équiprobabilité d'attaque de l'organomagnésien de chaque côté du plan. On peut donc obtenir le mélange racémique.

Selon la nature de R_1 et R_2 , on obtient différentes classes d'alcool :

Nature de R_1	Nature de R_2	Classe de l'alcool obtenu
H	H	$R-CH_2-OH$ (alcool I)
H	Groupe alkyle	$\begin{array}{c} R \\ \\ R_2-CH-OH \end{array}$ (alcool II)
Groupe alkyle	Groupe alkyle	$\begin{array}{c} R \\ \\ R_2-C-OH \\ \\ R_1 \end{array}$ (alcool III)

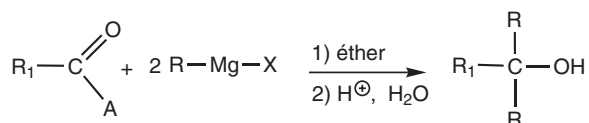
• Action sur le dioxyde de carbone

À basse température ($-40\text{ }^\circ\text{C}$), le dioxyde de carbone solide est nommé carboglace. Sa réaction avec l'organomagnésien donne, après hydrolyse, un acide carboxylique :



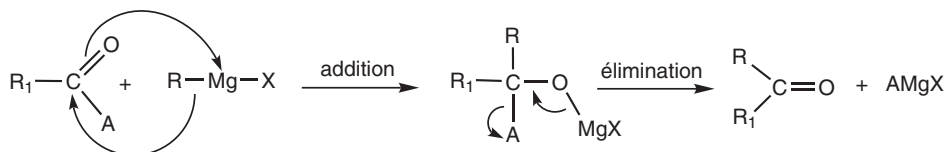
• Action sur les fonctions dérivées des acides carboxyliques

Un ester ou un chlorure d'acyle réagit avec un organomagnésien selon :



avec $A = OR', Cl$. La réaction s'effectue en deux étapes :

1^{re} étape :

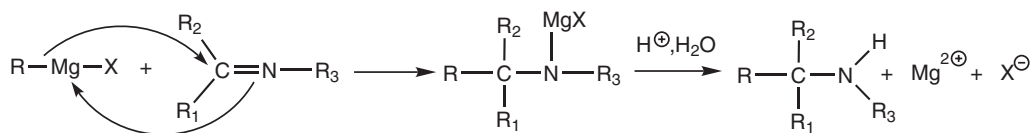


2^e étape : la cétone peut à son tour réagir avec l'organomagnésien selon la réaction vue précédemment.

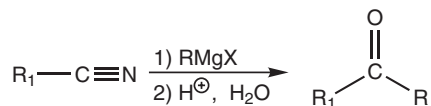
• Action sur les composés azotés insaturés

Ces réactions concernent les imines $\begin{array}{c} R_2 \\ \delta^+ \quad \delta^- \\ C=N-R_3 \\ | \\ R_1 \end{array}$ et les nitriles $R_1-\overset{\delta^+}{C}\equiv\overset{\delta^-}{N}$ dont la réactivité sera étudiée dans le chapitre des composés azotés.

Dans le cas des imines, le produit obtenu est une amine.

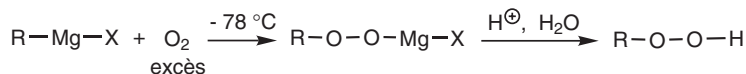


Dans le cas des nitriles, le produit obtenu est une imine, instable en milieu aqueux, qui hydrolysée est transformé en cétone.



2.6. Réactions d'oxydation

L'organomagnésien peut réagir avec le dioxygène. À basse température et en présence d'un excès de dioxygène, un hydroperoxyde d'alkyle est formé :



À température ambiante et en présence d'un excès d'organomagnésien, un alcool est obtenu :



Ces réactions ne sont pas utilisées en synthèse, mais soulignent la nécessité de réaliser la synthèse magnésienne en absence de dioxygène.

ÉNONCÉS

Exercice 1 Le bromopropane

- 1.a. Le 1-bromopropane est traité par une solution diluée d'hydroxyde de sodium à température ambiante. Quel produit obtient-on ?
- b. Donner le mécanisme de la réaction.
- c. Tracer un graphe décrivant le profil énergétique de la réaction à l'échelle microscopique. Préciser l'état de transition.
2. On effectue l'hydrolyse du 2-bromo-2-méthylpropane en présence de nitrate d'argent.
 - a. Donner le produit obtenu.
 - b. Indiquer le mécanisme de la réaction.
 - c. Tracer le graphe décrivant le profil énergétique de la réaction à l'échelle microscopique.
3. Lorsqu'on réalise la réaction d'hydrolyse du 1-bromo-2,2-diméthylpropane en présence de nitrate d'argent, le produit majoritaire obtenu est le 2-méthylbutan-2-ol. Il se forme aussi du 2-méthylbut-2-ène. Proposer une interprétation.

Exercice 2 Le 2-iodo-2-méthylbutane (d'après Agrégation option physique 1989)

1. Le 2-iodo-2-méthylbutane, dans une solution d'éthanolate de potassium à 20 % dans l'éthanol, subit en partie une élimination conduisant à deux produits : le 2-méthylbut-2-ène et le 2-méthylbut-1-ène. Le premier est quatre fois plus abondant que le second. Si la réaction est réalisée avec le tertiobutanolate de potassium en solution dans le tertiobutanol, la proportion du second passe à 72 %.
 - a. Donner le mécanisme de la réaction mise en jeu.
 - b. Expliquer les différents pourcentages observés.
2. Si on laisse la réaction s'équilibrer, on obtient finalement dans les deux cas un même mélange contenant le 2-méthylbut-1-ène en plus faible proportion. Interpréter cette observation en terme de contrôle cinétique ou thermodynamique.

Exercice 3 Le bromure de phénylmagnésium (d'après Agrégation option physique 1990)

La réaction du magnésium avec un équivalent de bromobenzène, dans l'éther diéthylique anhydre, permet d'obtenir une solution de bromure de phénylmagnésium.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction.
2. Représenter le dispositif expérimental utilisé au laboratoire.
3. L'étude aux rayons X du solide obtenu par évaporation du solvant a permis d'identifier une entité monomérique de formule $\text{MgBr}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$. Donner une formule développée de ce composé.

4. En solution, l'organomagnésien existe sous forme monomérique, mais aussi sous des formes plus condensées. Proposer une formule développée pour le dimère $\text{Mg}_2\text{Br}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$.

5.a. Considérons l'équilibre : 2 monomères = dimère. Dans quel sens cet équilibre est-il déplacé quand on dilue la solution magnésienne par de l'éther ?

b. Le monomère est nettement favorisé quand on remplace l'éther diéthylique par le tétrahydrofurane. Comparer la basicité de ce solvant par rapport à celle de l'éther.

6. Lorsqu'à une solution éthérée l'on ajoute du 1,4-dioxane, on observe un précipité blanc de bromure de magnésium solvaté renfermant pratiquement tout le brome du système.

a. Proposer une formule pour le composé organomagnésien restant en solution (en faisant abstraction du solvant lié).

b. Ce fait expérimental permet d'envisager un équilibre dit de Schlenk, entre dérivés monomériques du magnésium. Écrire l'équation de cet équilibre.

7. Une solution de bromure de phénylméthylmagnésium dans l'éther diéthylique est incolore. Si on lui ajoute de l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT), solvant très basique, de forte constante diélectrique ($\epsilon_r = 30$), la solution devient rouge et sa conductance passe d'une valeur négligeable à un niveau important. À quelle espèce peut-on attribuer cette couleur rouge ? Pourquoi cette espèce absorbe-t-elle dans le visible ? La représenter en utilisant la théorie de la mésomérie.

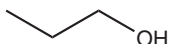
Exercice 4 L'acide benzoïque (d'après CAPES 1992)

On fait réagir du benzène avec du dibrome en présence de poudre de fer. On obtient un produit B que l'on fait réagir avec des copeaux de magnésium dans l'oxyde de diéthyle (éter) pour donner C. La solution de C est versée lentement et en agitant sur de la glace carbonique (dioxyde de carbone solide) en excès. On observe un dégagement gazeux important de dioxyde de carbone. Le mélange réactionnel est hydrolysé avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique puis on opère une extraction à l'éther. La solution dans l'éther est elle-même extraite avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 10 % ; enfin celle-ci est acidifiée à l'aide d'acide chlorhydrique concentré. On observe la formation de cristaux blancs de A. Ces cristaux sont filtrés, séchés puis recristallisés dans l'eau.

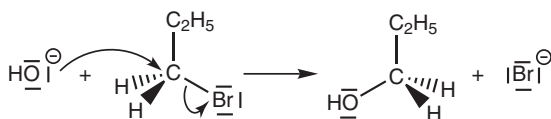
1. Quelles sont les formules développées de A, B et C.
2. Quel est le rôle du fer dans la première réaction ?
3. Écrire les équations des réactions conduisant à B, C et A.
4. Pourquoi observe-t-on un dégagement gazeux important de dioxyde de carbone lors de la réaction de C avec la glace carbonique ?
5. Justifier la procédure d'extraction utilisée pour obtenir des cristaux de A.
6. Expliquer à quoi sert la recristallisation ?

SOLUTIONS

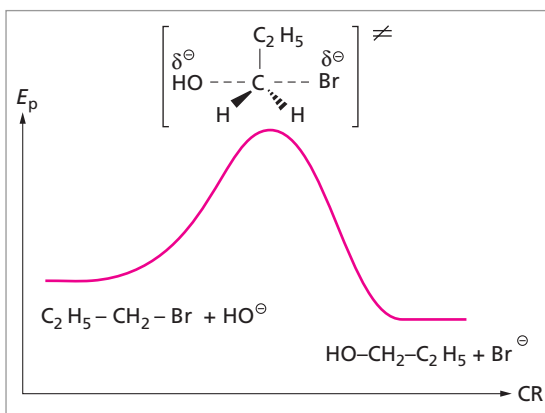
1 1.a. Le 1-bromopropane est un halogénoalcane primaire. Compte tenu des conditions expérimentales, les ions HO^- jouent le rôle de nucléophile. Il se produit donc une réaction de substitution nucléophile bimoléculaire. Le produit obtenu est le propan-1-ol de formule :



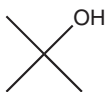
b. Le mécanisme de la réaction de substitution nucléophile bimoléculaire ($\text{S}_{\text{N}}2$) se déroule en une seule étape :



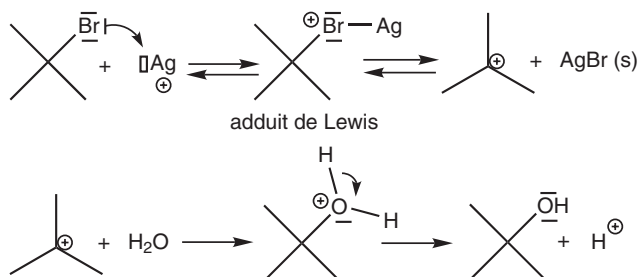
c. On représente le graphe des variations de l'énergie potentielle (E_p) de la réaction en fonction des coordonnées de la réaction (CR) :



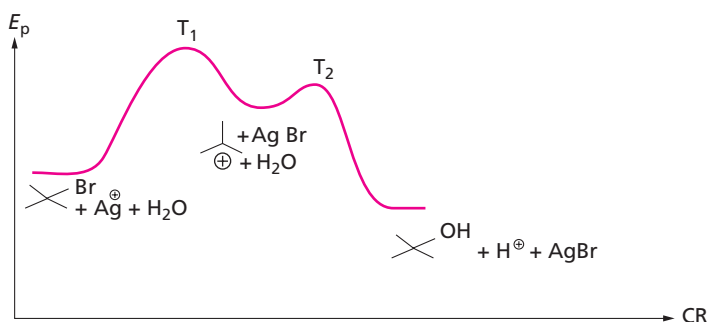
2.a. Le 2-bromo-2-méthylpropane est un halogénoalcane tertiaire et l'eau joue le rôle de nucléophile. L'ion Ag^+ favorise la formation du carbocation. Il se produit donc une réaction de substitution nucléophile monomoléculaire. Le produit obtenu est le 2-méthylpropan-2-ol de formule :



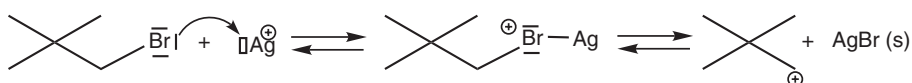
b. Le mécanisme de la réaction de substitution nucléophile monomoléculaire (S_N1) est en deux étapes :



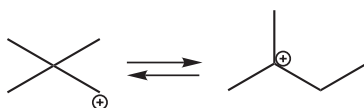
c. Le graphe représentant les variations de l'énergie potentielle (E_p) de la réaction S_N1 en fonction des coordonnées de la réaction (CR) est le suivant :



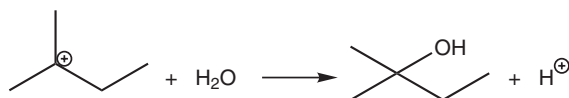
3. L'halogénoalcane est primaire mais la présence de l'ion Ag^+ favorise la formation d'un carbocation primaire selon le mécanisme d'une S_N1 :



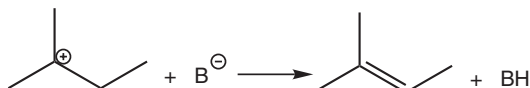
Puis le carbocation se réarrange par migration d'un groupe méthyle pour donner un carbocation tertiaire plus stable :



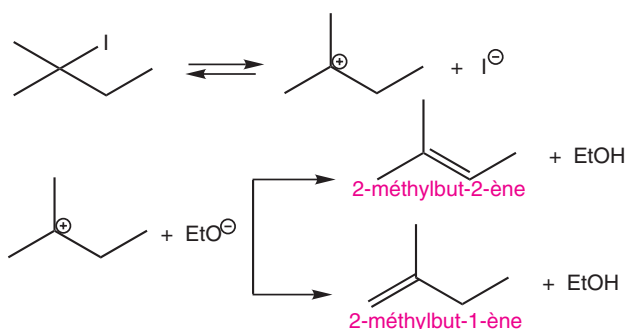
Et la réaction S_N1 se poursuit à partir du carbocation tertiaire pour donner le 2-méthylbutan-2-ol :



Le 2-méthylbut-2-ène est formé selon un mécanisme d'élimination monomoléculaire (E1) dont la première étape de formation du carbocation est identique à celle de la S_N1 . Une base B^- (ici l'eau) arrache un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone voisin pour donner l'alcène le plus substitué (règle de Zaitsev) selon la réaction :



2 1.a. Le 2-iodo-2-méthylbutane est un halogénoalcane tertiaire donc le mécanisme de la réaction d'élimination est un mécanisme E1 en deux étapes :

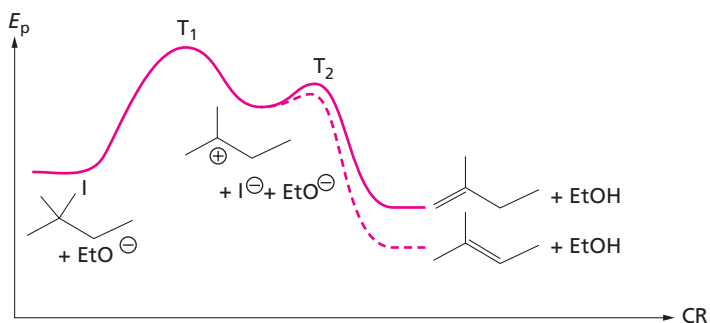


L'étape cinétiquement limitante est celle de la formation du carbocation.

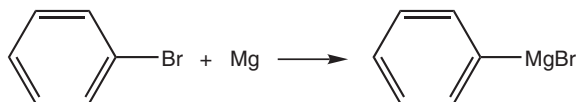
b. Lors de la réaction avec l'éthanolate de potassium, l'alcène obtenu majoritairement est l'alcène le plus substitué : le 2-méthylbut-2-ène. Le solvant polaire protique favorise la formation du carbocation et stabilise l'anion I^- .

Si la réaction se produit avec le tertibutanolate de potassium en solution dans le tertibutanol, le carbocation est moins bien solvato et la base plus encombrée arrache plus facilement l'atome d'hydrogène le plus accessible.

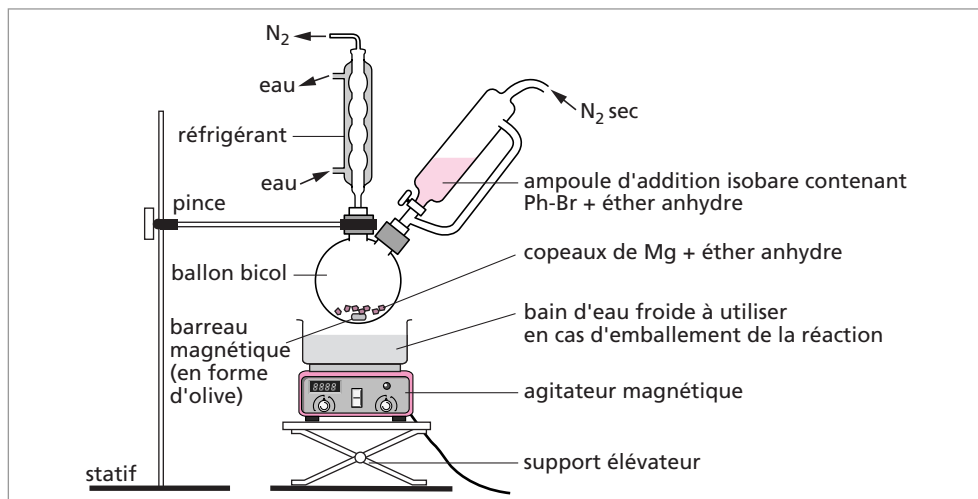
2. Si on laisse le temps à la réaction de s'équilibrer, le produit majoritaire obtenu est le produit sous contrôle thermodynamique : le 2-méthylbut-2-ène. Le 2-méthylbut-1-ène est le produit obtenu sous contrôle cinétique. Ces observations sont bien représentées par le profil énergétique de la réaction :



3 1. L'équation-bilan de la réaction est la suivante :

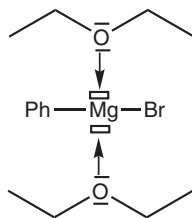


2. Le schéma du dispositif expérimental utilisé au laboratoire est :

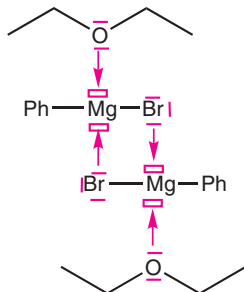


La réaction doit être faite sous atmosphère de gaz inerte (diazote ou argon) en utilisant un solvant anhydre afin d'éviter toutes réactions parasites susceptibles de se produire avec l'eau, le dioxygène et le dioxyde de carbone.

3. La formule développée de l'entité monomérique de formule $\text{MgBr}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ est :

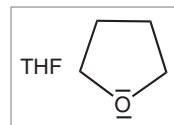


4. La formule développée pour le dimère $\text{Mg}_2\text{Br}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ est :

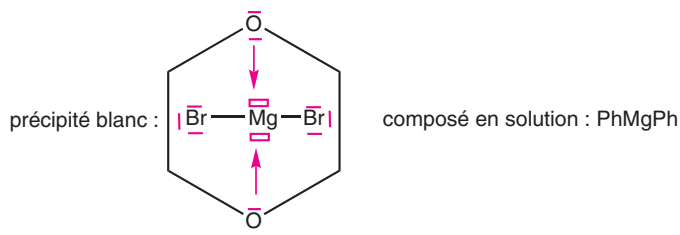


5.a. Quand on dilue la solution magnésienne dans l'éther, le nombre de molécules de solvant augmente par rapport au nombre de molécules d'organomagnésien, l'équilibre est déplacé vers la forme monomère.

b. Comme l'équilibre est déplacé vers la forme monomère quand on remplace l'éther diéthylique par le tétrahydrofurane, cela signifie que le tétrahydrofurane est plus basique que l'éther diéthylique.



6.a. Les formules du précipité blanc et du composé organomagnésien restant en solution, lorsque du 1,4-dioxane a été ajouté, sont :

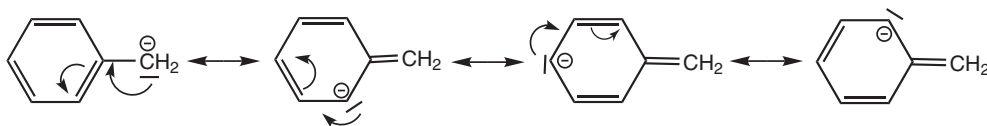


b. L'équation de l'équilibre de Schlenk est :

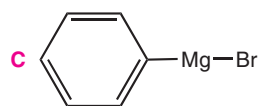
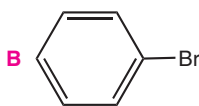
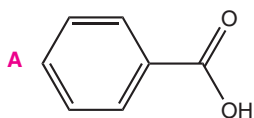


7. La formule de l'organomagnésien dans l'HMPT est ionique : Ph-CH_2^- , $^+\text{MgBr}$ et la couleur rouge est due à la présence de l'anion benzylique Ph-CH_2^- .

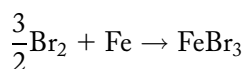
Cet anion est de couleur rouge car il absorbe la couleur complémentaire verte. La charge négative est délocalisée avec les électrons π du cycle aromatique :



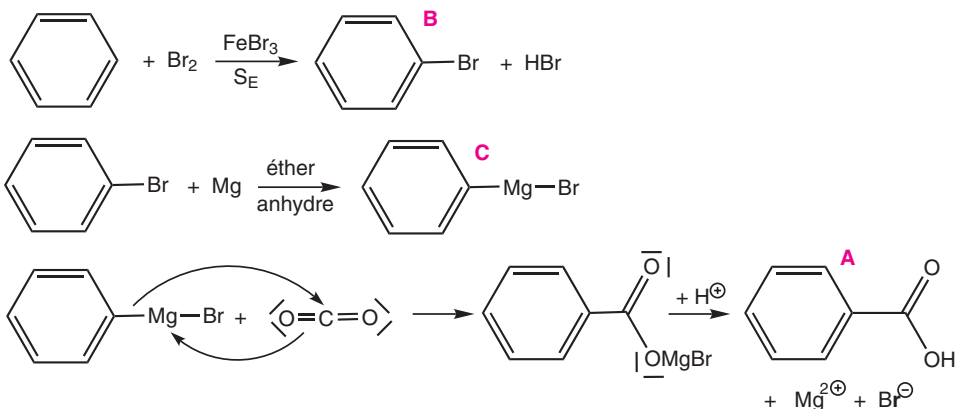
4 1. Les formules développées des différents composés sont les suivantes :



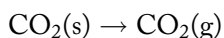
2. Le fer sert à former le catalyseur de la réaction de S_E in situ selon la réaction :



3. Les équations des réactions conduisant à B, C et A sont les suivantes :

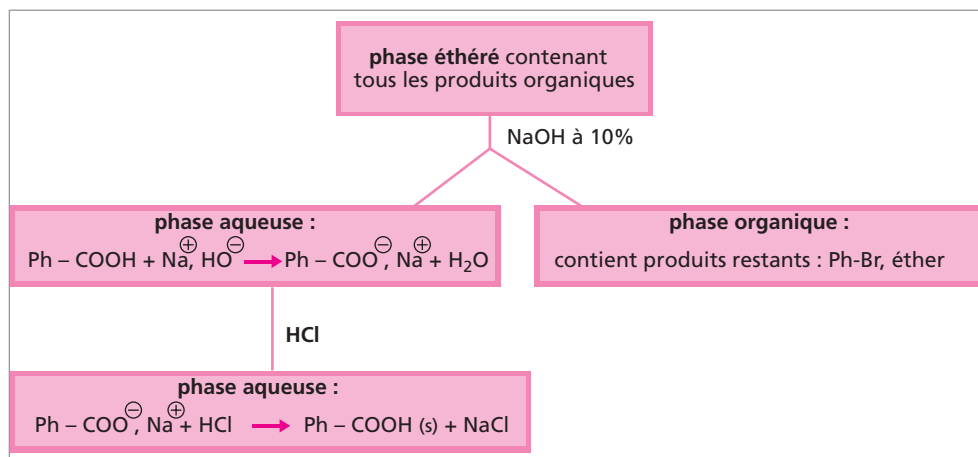


4. L'ajout d'une solution à température ambiante sur un solide maintenue à la température de -40°C , a pour conséquence la sublimation du dioxyde de carbone :



De plus, la réaction de C avec la glace carbonique étant exothermique, le dégagement gazeux est favorisé.

5. L'acide benzoïque est soluble dans l'éther mais insoluble dans l'eau. Pour le récupérer, il est extrait de la phase étherée et précipité dans la phase aqueuse. Les réactions correspondant à chaque étape de l'extraction et de la précipitation sont les suivantes :



6. La recristallisation sert à purifier les cristaux d'acide benzoïque obtenus. Le dispositif expérimental utilisé est décrit dans le paragraphe sur les techniques de séparation et de purification.

Les composés oxygénés

Ce chapitre regroupe les molécules organiques possédant au moins un atome d'oxygène. Les principales réactions se produisant sur les alcools sont des réactions de S_N , E et oxydations. Pour le phénol, c'est sous forme de l'anion phénolate, puissant nucléophile, qu'il se produit des réactions de S_N . D'autre part, on retrouve les réactions de S_E sur le cycle aromatique du phénol.

Pour les aldéhydes et cétones, il existe de nombreuses réactions d' A_N (eau, alcools, amines, ions cyanures, alcyne vrai, organomagnésiens...) et la mobilité de l'atome d'hydrogène situé en α de $C=O$ est à l'origine de l'équilibre de tautomérisation cétone-énolique et des réactions d'aldolisation, halogénéation, alkylation. Il se produit aussi des réactions d'oxydoréduction.

Pour les acides carboxyliques et ses dérivés, les réactions d' A_N sont suivies d'E. Ces réactions permettent de synthétiser de nombreux dérivés : esters, chlorure d'acyle, anhydride d'acide ou d'effectuer des réactions d'hydrolyse. On retrouve la mobilité de l'atome d'hydrogène situé en α de $-COOZ$ qui conduit aux réactions de Claisen, halogénéation, synthèse malonique. Il est possible aussi d'effectuer des réactions de réduction.

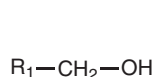
1. Alcools	579
1.1. Structure et propriétés physiques des alcools	579
1.2. Réactivité des liaisons simples carbone-oxygène et oxygène-hydrogène	579
1.3. Réactions par coupure de la liaison C-O	579
1.4. Réactions par coupure de la liaison O-H	582
1.5. Réactions d'oxydation	582
2. Les phénols	583
2.1. Structure et propriétés physiques des phénols	583
2.2. Réactivité des phénols	584
2.3. Réactions par coupure de la liaison C-O	584
2.4. Réactions par coupure de la liaison O-H	584
2.5. Réactions sur le cycle aromatique	585
2.6. Réactions d'oxydation	585
3. Les aldéhydes et cétones	585
3.1. Structure et propriétés physiques des aldéhydes et cétones	585
3.2. Réactivité de la double liaison carbone-oxygène	585
3.3. Réactions d'addition nucléophile (A_N)	586

3.4. Réactions dues à la mobilité du H en α du groupe carbonyle	591
3.5. Réactions d'oxydation	595
3.6. Réactions de réduction	596
3.7. Dismutation des aldéhydes : réaction de Cannizzaro.....	598
3.8. Les aldéhydes et les cétones α,β insaturés	599
4. Les acides carboxyliques et leurs dérivés	601
4.1. Structure et propriétés physiques des acides carboxyliques	601
4.2. Réactivité du groupe carboxyle.....	601
4.3. Réactions d'addition nucléophile suivie d'élimination (A_N+E)	602
4.4. Réactions dues à la mobilité du H en α de COOH	605
4.5. Réactions de réduction	607

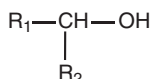
1. ALCOOLS

1.1. Structure et propriétés physiques des alcools

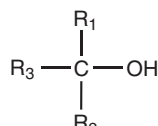
Les alcools possèdent un groupe hydroxyle —OH et ont pour formule générale R—OH . Ils sont répartis en trois classes :



Alcool primaire



Alcool secondaire



Alcool tertiaire

L'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène est à l'état d'hybridation sp^3 . Les liaisons C—O et O—H sont des liaisons σ ($d_{\text{C—O}} = 1,43 \text{ \AA}$, $d_{\text{O—H}} = 0,96 \text{ \AA}$ et angle des liaisons C—O et O—H est de 106°). Ces molécules possèdent un moment dipolaire et la liaison O—H est plus fortement polarisée que la liaison C—O .

Les alcools peuvent former des liaisons hydrogène et sont solubles dans l'eau. Leurs constantes physiques (T_{cb} et T_f) sont plus élevées que celles des alcanes correspondants. Les alcools et les alcoolates ont des propriétés nucléophiles.

1.2. Réactivité des liaisons simples carbone-oxygène et oxygène-hydrogène

La présence de deux doublets non-liants sur l'atome d'oxygène et la polarisation des liaisons C—O et O—H rendent ces liaisons très réactives. Il pourra se produire :

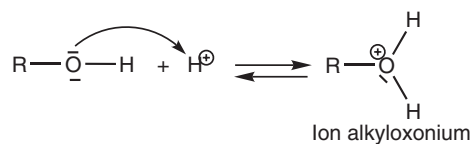
- des réactions par coupure de la liaison C—O : réactions de substitution nucléophile et réactions d'élimination
- des réactions par coupure de la liaison O—H
- des réactions d'oxydation.

1.3. Réactions par coupure de la liaison C—O

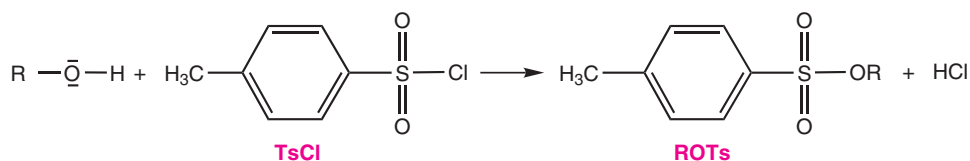
• Activation du groupe —OH

Le groupe —OH étant un mauvais nucléofuge, il est nécessaire pour le substituer de le rendre plus réactif. On dit qu'on **active** le groupe —OH .

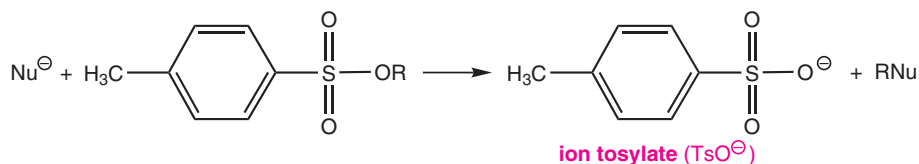
1^{re} méthode : la méthode la plus courante est de protoner l'atome d'oxygène pour transformer le groupe HO— en H₂O⁺—, excellent nucléofuge, et ainsi permettre la rupture de la liaison C—O :



2^e méthode : une autre façon d'activer le groupe —OH est de le faire réagir avec le chlorure de p-toluènesulfonyl appelé aussi chlorure de tosyl (noté TsCl) pour former le p-toluènesulfonate d'alkyle (noté ROTs) :



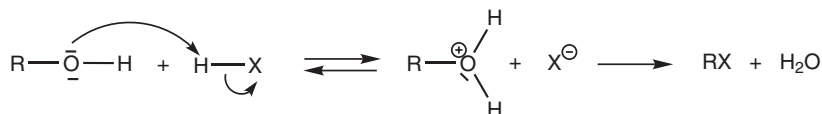
Il est ensuite plus facile de réaliser la S_N du groupe sulfonate par un nucléophile Nu[⊖] :



Cette méthode est surtout utilisée pour les alcools primaire et secondaire. La deuxième étape s'effectue selon une S_N2. L'utilisation d'un solvant basique (amine tertiaire ou pyridine) permet de neutraliser HCl.

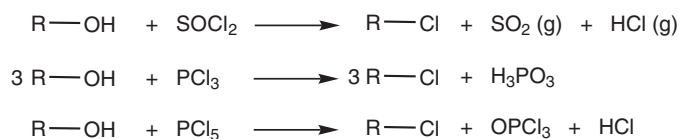
• Réaction avec un halogénure d'hydrogène HX (S_N)

La réaction d'un alcool avec un halogénure d'hydrogène se déroule selon un mécanisme S_N1 ou S_N2, suivant la classe de l'alcool :



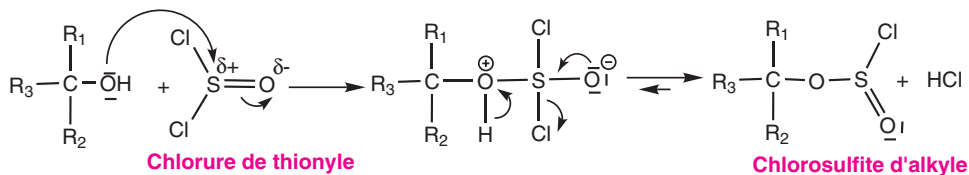
• Réaction avec des agents chlorurants (S_N)

Les agents dits chlorurants pouvant être utilisés sont le chlorure de thionyle (SOCl₂), le trichlorure de phosphore (PCl₃) ou le pentachlorure de phosphore (PCl₅). Les équations-bilan des réactions sont :

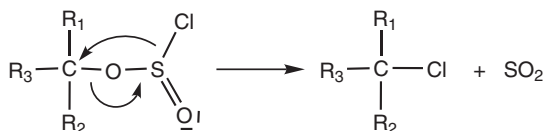


Le **mécanisme** de la réaction avec le chlorure de thionyle se déroule en deux étapes.

La 1^{re} étape est l'étape cinétiquement limitante :



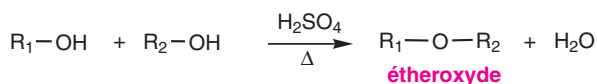
La 2^e étape correspond à une substitution nucléophile interne (notée S_Ni) qui se produit avec **réention de configuration** :



Lorsque la réaction se produit en présence de pyridine, le mécanisme de la 2^e étape est celui d'une S_N2 .

• Déshydratation intermoléculaire (S_N)

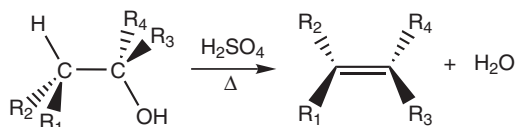
La réaction de déshydratation intermoléculaire entre deux molécules d'alcool (primaire ou secondaire) conduit à la formation d'un éther-oxyde :



La déshydratation intermoléculaire se produit selon un **mécanisme S_N2** avec un alcool primaire et **S_N1** avec un alcool secondaire.

• Déshydratation intramoléculaire (E)

La réaction de déshydratation intramoléculaire d'un alcool est une réaction d'élimination qui conduit à un alcène :



Il s'agit de la réaction inverse de la réaction d'hydratation d'un alcène. La déshydratation intramoléculaire nécessite une température un peu supérieure à celle de la déshydratation intermoléculaire. La réaction peut s'effectuer en faisant passer des vapeurs d'alcool sur un catalyseur solide : Al_2O_3 (alumine) ou ThO_2 (thorine).

Le **mécanisme** correspond à une E_1 pour les alcools tertiaires et à une E_2 pour les alcools primaires ou secondaires.

La facilité de cette réaction augmente des alcools primaires aux alcools tertiaires. Pour les alcools primaires et secondaires, il y a compétition avec la déshydratation intermoléculaire (S_N).

1.4. Réactions par coupure de la liaison O-H

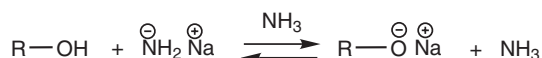
• Caractère acide de la liaison O—H

Les alcools sont des acides indifférents dans l'eau ($pK_a \sim 16$ à 18) et l'acidité des alcools diminue quand leur classe augmente. Lors de la rupture de la liaison O—H, il y a formation de l'ion alcoolate RO^\ominus . Les alcoolates sont des bases fortes impossibles à conserver en milieu aqueux :



Il existe différentes méthodes pour préparer les alcoolates.

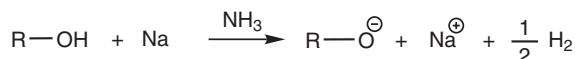
– Action de l'amidure de sodium :



– Action de l'hydruure de sodium :



– Action réductrice d'un métal :



• Caractère nucléophile des alcoolates

Les alcoolates sont de puissants nucléophiles. Ils peuvent réagir avec les composés halogénés selon une réaction de S_N appelée **synthèse de Williamson** :

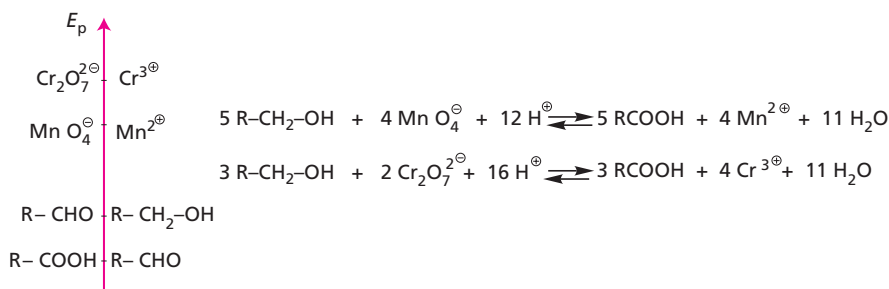


1.5. Réactions d'oxydation

L'oxydation des alcools primaires conduit à la formation d'aldéhydes puis d'acides carboxyliques. L'oxydation des alcools secondaires conduit à des cétones. Les alcools tertiaires ne peuvent être oxydés sans rupture de la chaîne.

– En phase liquide, les oxydants utilisés sont des oxydants minéraux : MnO_4^\ominus , $Cr_2O_7^{2\ominus}$, CrO_3 .

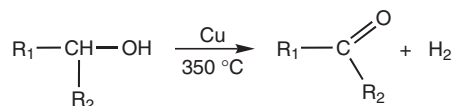
Les équations-bilan écrites à partir d'un alcool primaire sont :



Pour arrêter l'oxydation à l'aldéhyde, il est nécessaire d'utiliser, en milieu anhydre, le trioxyde de chrome (CrO_3) en solution dans la pyridine.

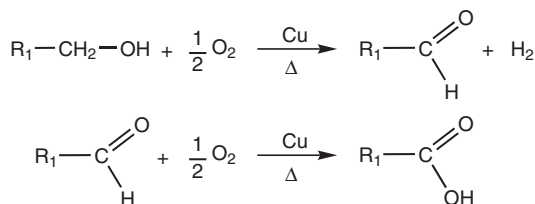
– En phase vapeur, sont possibles :

* la déshydrogénation catalytique endothermique (à l'abri de l'air) :



avec $\text{R}' = \text{H}$ ou groupe alkyle ;

* l'oxydation catalytique exothermique (en présence d'air) :

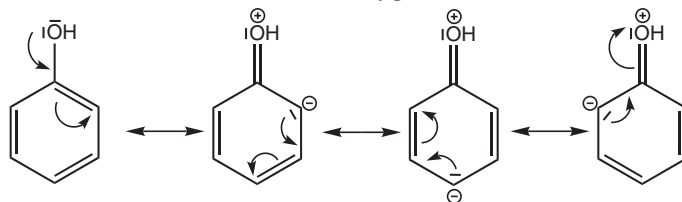


2. LES PHÉNOLS

2.1. Structure et propriétés physiques des phénols

Les phénols sont des molécules planes comportant 6 atomes de carbone et un atome d'oxygène à l'état d'hybridation sp^2 . La liaison $\text{C}-\text{O}$ a un caractère partiel de double liaison et l'angle des liaisons $\text{C}-\text{O}$ et $\text{O}-\text{H}$ est de 120° . La liaison $\text{O}-\text{H}$ est très fortement polarisée.

Il est possible d'écrire différentes formes mésomères du phénol par délocalisation des 6 électrons π et des 2 électrons non liants de l'oxygène :



Les phénols peuvent former des liaisons hydrogène et sont solubles dans l'eau. Leurs constantes physiques (T_{eb} et T_f) sont plus élevées que celles des cycloalcanes correspondants. Dans les conditions standard, le phénol est un solide.

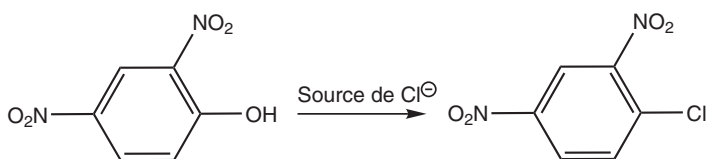
2.2. Réactivité des phénols

Sur les phénols, il pourra se produire :

- des réactions par coupure de la liaison C—O (réactions de substitution nucléophile)
- des réactions par coupure de la liaison O—H
- des réactions de S_E sur le cycle aromatique
- des réactions d'oxydation.

2.3. Réactions par coupure de la liaison C-O

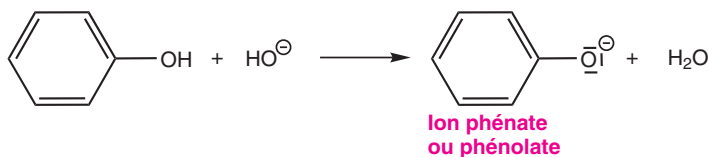
On n'observe des S_N (avec $SOCl_2$ ou PCl_5) que sur les phénols dont le cycle aromatique est fortement désactivé (voir chapitre 13, 5.7) :



2.4. Réactions par coupure de la liaison O-H

• Caractère acide de la liaison O—H

Les phénols (pK_a voisin de 9) sont plus acides que les alcools et ont un caractère basique plus faible que les alcools.



• Caractère nucléophile de l'ion phénolate

Les phénols n'ont pas de propriétés nucléophiles, en revanche les ions phénolates sont de puissants nucléophiles. Ils peuvent réagir avec les composés halogénés selon la synthèse de Williamson :



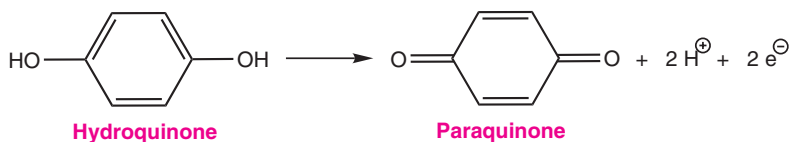
C'est une méthode permettant de protéger la fonction phénol, qui peut ensuite être régénérée par un acide fort.

2.5. Réactions sur le cycle aromatique

On retrouve les réactions de substitutions électrophiles décrites dans le chapitre 13 consacré aux composés aromatiques. Le groupe —OH active le noyau aromatique et oriente les substitutions en ortho et para.

2.6. Réactions d'oxydation

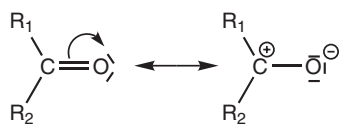
Les phénols s'oxydent facilement entraînant des réactions de couplage ou des réactions de dégradation :



3. LES ALDÉHYDES ET CÉTONES

3.1. Structure et propriétés physiques des aldéhydes et cétones

Les aldéhydes et les cétones contiennent le groupe carbonyle C=O dont l'atome de carbone et l'atome d'oxygène sont à l'état d'hybridation sp^2 ($d_{\text{C=O}} = 1,23 \text{ \AA}$, angle des liaisons R—C et C—O est voisin de 120°). La liaison C=O est fortement polarisée et présente un moment dipolaire. Il est possible d'écrire les formes mésomères suivantes :



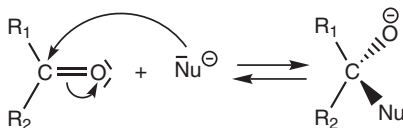
Les constantes physiques des aldéhydes et des cétones sont inférieures à celles des alcools correspondants. Les plus courtes chaînes sont miscibles à l'eau.

3.2. Réactivité de la double liaison carbone-oxygène

Comme les molécules d'aldéhydes et de cétones possèdent une liaison insaturée (C=O), elles peuvent subir des réactions d'addition. D'autre part, la mobilité des hydrogènes situés sur le carbone en α du groupe carbonyle permet d'effectuer d'autres réactions : énolisation, aldolisation ou céto-lisation. Enfin, les aldéhydes peuvent être oxydés. Les aldéhydes et les cétones peuvent être réduits.

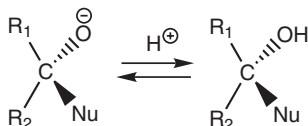
3.3. Réactions d'addition nucléophile (A_N)

- Les réactions d'addition nucléophile peuvent s'effectuer par attaque directe du nucléophile (Nu[⊖]) sur le groupe carbonyle pour former un alcoolate selon le mécanisme :



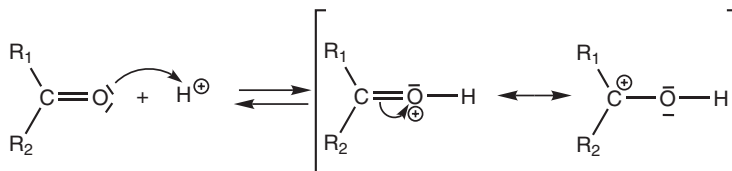
avec R₁ et R₂ = H ou groupe alkyle.

Cette addition est souvent suivie d'une protonation de l'alcoolate :

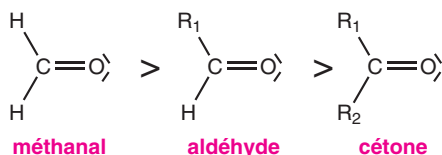


Comme l'attaque du nucléophile peut s'effectuer de part et d'autre du plan du groupe carbonyle, cette réaction est **non stéréosélective**.

- Lorsque le nucléophile n'est pas suffisamment fort (cas de l'eau, des alcools), on renforce la réactivité de l'aldéhyde ou de la cétone en fixant un électrophile sur l'atome d'oxygène. Ce phénomène est appelé **assistance électrophile**. En général, l'électrophile utilisé est un proton et on dit qu'on effectue une catalyse acide :



- Lors de l'attaque du nucléophile, le groupe carbonyle des aldéhydes est plus réactif que celui des cétones. L'ordre de réactivité observé est le suivant :

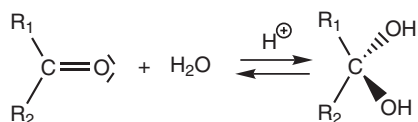


Ce résultat peut s'expliquer en termes d'effets électroniques. Un groupe alkyle lié à la liaison C=O exerce un effet inductif donneur (+I) sur cette liaison. Par conséquent, la charge partielle portée sur le carbone du groupe carbonyle est plus grande pour un aldéhyde que pour une cétone. De plus la liaison C=O d'un aldéhyde est moins encombrée que celle d'une cétone.

Addition d'eau

Cette réaction nécessite une catalyse acide. Seuls certains aldéhydes peuvent être hydratés. Aucune cétone ne peut s'hydrater. Pour le méthanal et le 2,2,2-trichloroéthanal, la réaction

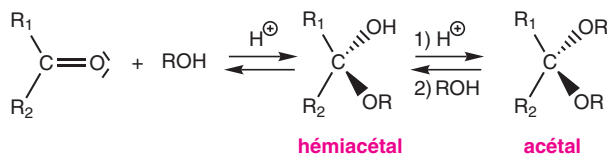
conduit à la formation du diol géminé :



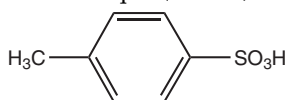
Dans le cas de l'éthanal, le rendement de la réaction n'est que de 58 % et cette réaction peut aussi être catalysée en milieu basique par les ions HO^- .

Addition d'alcools : acétalisation

Les alcools peuvent s'additionner sur le groupe carbonyle pour donner un hémiacétal, puis un acétal en présence d'un excès d'alcool. Cette réaction nécessite une catalyse acide.

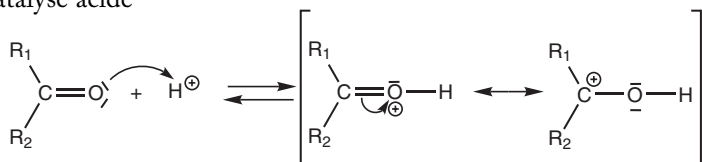


Comme le milieu réactionnel doit être anhydre, les protons sont apportés par du HCl gazeux ou par de l'acide p-toluènesulfonique (APTS) solide :

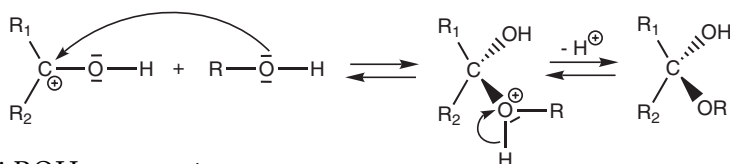


• Mécanisme

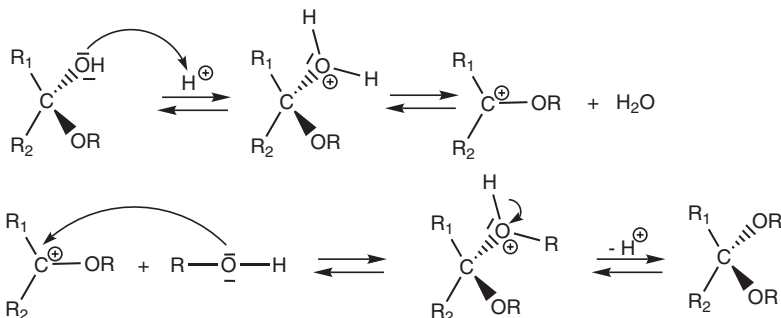
1^{re} étape : catalyse acide



2^e étape : attaque du nucléophile



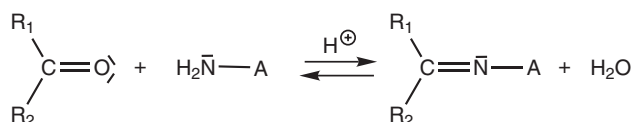
3^e étape : si ROH est en excès



Ces réactions sont renversables et sous contrôle thermodynamique. Les constantes d'équilibre sont peu favorables à la formation de l'acétal. Mais les équilibres peuvent être déplacés en faveur de la formation de l'acétal en utilisant un excès d'alcool ou en éliminant l'eau du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation au moyen d'une distillation hétéroazeotropique (appareil de Dean-Stark). L'alcool le plus souvent utilisé est l'éthane-1,2-diol, ce qui entraîne la formation d'un acétal cyclique, plus favorable d'un point de vue thermodynamique. Les acétals sont instables en milieu acide et stables en milieu basique. Ce type de réaction est utilisé pour protéger, lors de synthèses ultérieures, la fonction carbonyle qui est ensuite régénérée par hydrolyse acide de l'acétal.

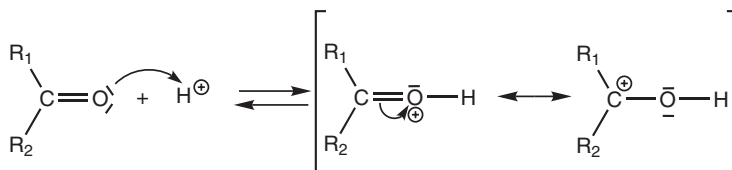
Addition de composés azotés

L'atome d'azote étant plus nucléophile que l'atome d'oxygène, l'addition des amines sur la liaison C=O est plus facile que celle des alcools. Le produit obtenu possède une liaison C=N. Cette réaction nécessite une catalyse acide. L'équation-bilan de la réaction est la suivante :

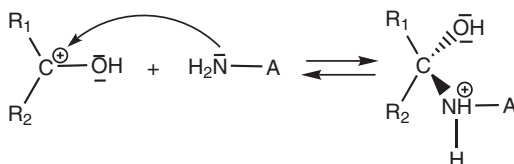


• Mécanisme

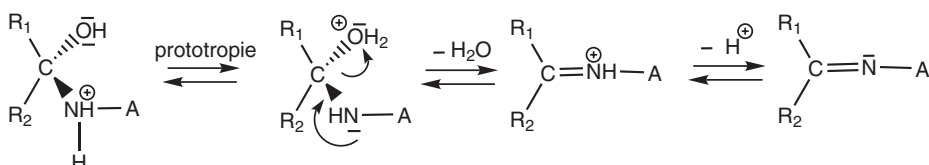
1^{re} étape : catalyse en milieu faiblement acide, afin d'éviter la protonation de la fonction amine



2^e étape : addition nucléophile de l'amine



3^e étape : élimination d'une molécule d'eau



L'addition nucléophile est suivie d'une réaction d'élimination. Le bilan de cette réaction est donc une réaction de condensation.

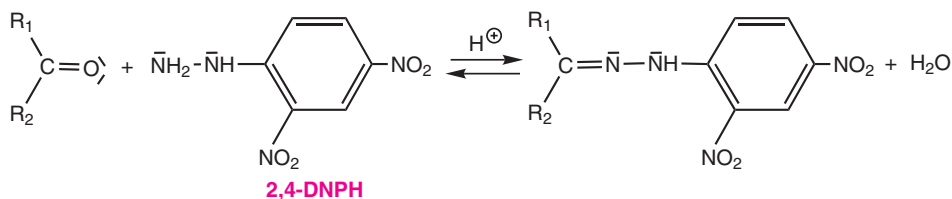
• Produits possibles

En fonction de la nature de A, on obtient différents produits :

- si A = H ou R, on obtient des imines, anciennement appelés bases de Schiff
- si A = OH (NH₂—OH : hydroxylamine), on obtient l'oxime
- si A = NH₂ ou NH—R (NH₂—NH₂ : hydrazine ou ses dérivés), on obtient l'hydrazone ou des dérivés.

Tous les produits obtenus sont des solides. La mesure de leur point de fusion permet d'identifier le composé carbonylé de départ en se reportant à des tables.

L'exemple le plus connu est le **test à la 2,4-DNPH** (2,4-dinitrophénylhydrazine) :

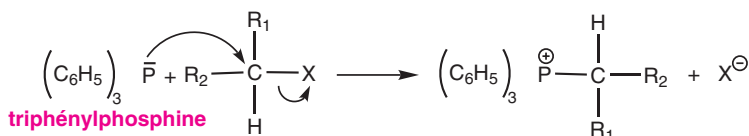


Le dérivé d'hydrazone obtenu est un solide jaune-orange. Ce test est souvent utilisé pour identifier la fonction carbonyle.

Addition des ylures de phosphore : réaction de Wittig

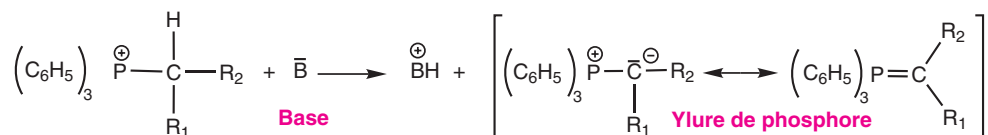
La réaction de Wittig permet de synthétiser des composés organiques contenant une double liaison C=C peu substituée. Cette réaction s'effectue en trois étapes.

1^{re} étape : préparation du sel de phosphonium :



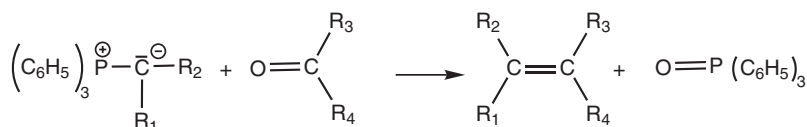
où X = Cl, Br

2^e étape : préparation de l'ylure de phosphore :



La force de la base utilisée dépend de la nature de R₁ et R₂. C'est soit une base très forte comme un organolithien RLi, l'ion amidure NH₂[−] ou l'ion hydruide H[−] (sous forme de NaH) ; soit une base moins forte HO[−] ou C₂H₅O[−] lorsqu'il y a un groupe attracteur en α de la liaison phosphore-carbone.

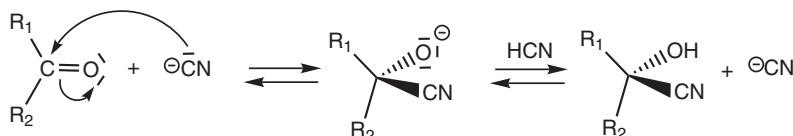
3^e étape : réaction d'addition de Wittig



Il est possible de réaliser cette réaction avec des composés carbonylés possédant des doubles ou des triples liaisons carbone-carbone.

Addition de HCN

Le gaz HCN étant toxique, il est préparé *in situ*. Le cyanure de potassium est d'abord ajouté au composé carbonylé, puis le milieu réactionnel est acidifié progressivement et faiblement. Le pH doit rester basique afin que les ions cyanure ne soient pas tous protonés. Cette réaction est en réalité catalysée par les ions cyanure CN^{\ominus} selon le mécanisme :

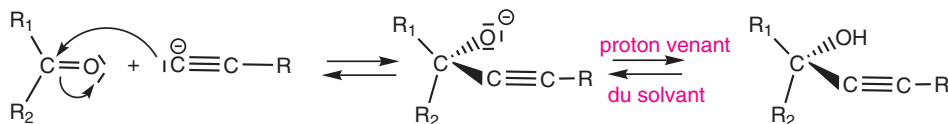


Addition des alcynes vrais

Les alcynes vrais possèdent un atome d'hydrogène terminal mobile. L'alcynure est d'abord formé, par exemple, lors d'une réaction redox :

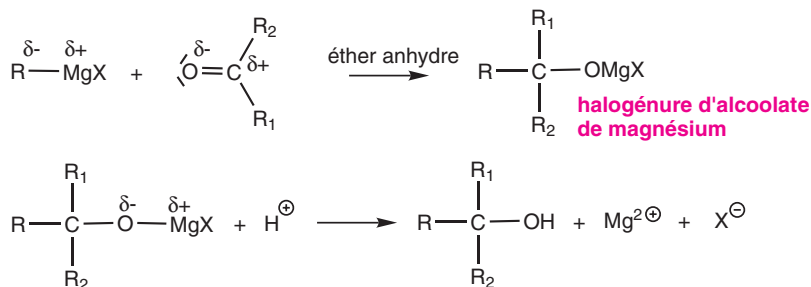


Puis l'ion alcynure qui est un nucléophile puissant s'additionne sur la liaison $\text{C}=\text{O}$ selon le schéma réactionnel :



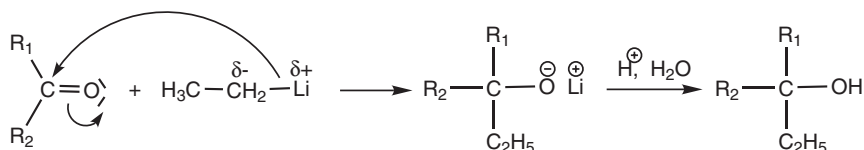
Addition des organomagnésiens

Cette réaction a déjà été traitée dans le chapitre 14 consacré aux organomagnésiens. Un bref rappel est donné ici :



Addition des organolithiens

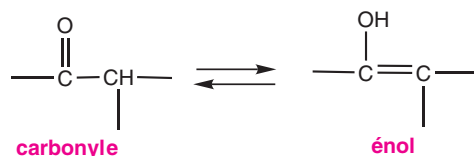
Les organolithiens de formule $R-Li$ possèdent des propriétés chimiques analogues à celles des organomagnésiens. La liaison $C-Li$ possède un caractère ionique de 46 % alors qu'il est de 32 % pour la liaison $C-Mg$. Les organolithiens sont utilisés pour leurs propriétés basiques et nucléophiles. Ils réagissent avec la liaison $C=O$ de façon analogue aux organomagnésiens :



3.4. Réactions dues à la mobilité du H en α du groupe carbonyle

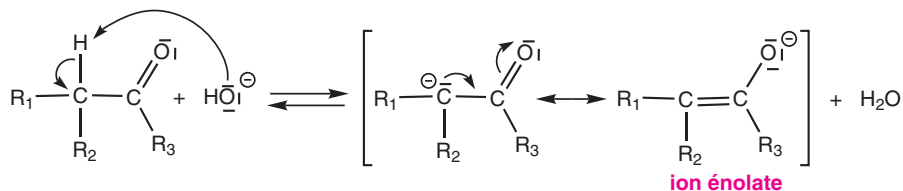
Tautomérie céto-énolique

L'atome d'hydrogène porté en α du groupe carbonyle possède un caractère acide (pK_a de 19 à 21) en raison de la présence de la liaison $C=O$ qui exerce un effet électroattracteur ($-M$). La forme carbonyle est en équilibre avec une molécule isomère, la forme énol :

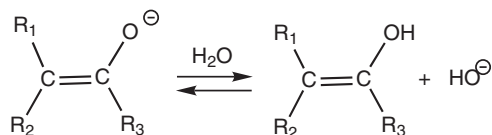


Cet équilibre est appelé équilibre de tautomérie céto-énolique. Les formes énol et carbonyle sont appelées formes tautomères. En général, l'équilibre est plutôt déplacé vers la forme carbonyle, sauf si la forme énol est stabilisée (liaison hydrogène intramoléculaire, aromaticité). Le passage d'une forme à l'autre s'effectue selon la réaction d'énolisation qui peut être catalysée par une base ou un acide.

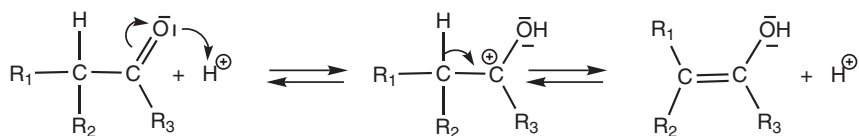
• Mécanisme en catalyse basique de l'énolisation



L'ion énolate, stabilisé par résonance, possède deux sites nucléophiles. Il est dit ambident.



• Mécanisme en catalyse acide de l'énolisation



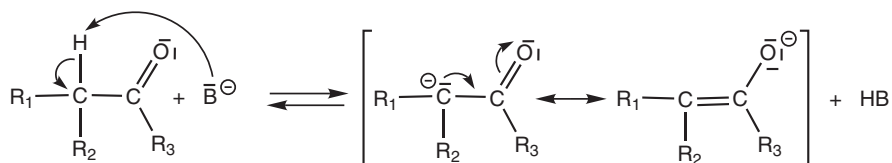
Les formes énol ou énolate sont utilisées comme intermédiaire réactionnel dans de nombreuses réactions (aldolisation, halogénéation, alkylation).

Aldolisation - Cétolisation

La réaction d'aldolisation ou cétolisation est une réaction de condensation de deux composés carbonyles. Elle se déroule en deux étapes.

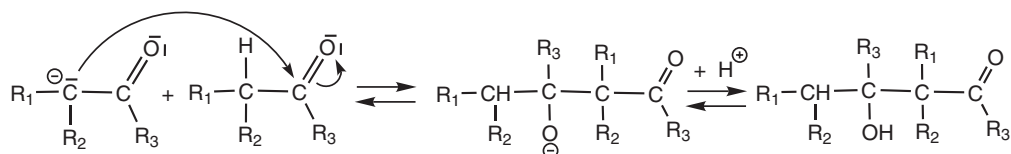
• Mécanisme

1^{re} étape : formation de l'ion énolate



où B^- est une base forte. Pour les aldéhydes, HO^- ou RO^- sont souvent utilisés. Dans le cas des cétones, cette réaction s'effectue, en général, en présence d'hydrure de lithium LiH , d'amidure de sodium NaNH_2 , de diisopropylamidure de lithium $\text{LiN}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ noté LDA ou de butyllithium $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$.

2^e étape : attaque de l'ion énolate sur une autre molécule d'aldéhyde ou de cétone



si $\text{R}_1 = \text{H}$, il s'agit d'une aldolisation et le produit obtenu est un aldol ;

si $\text{R}_1 = \text{R}$, il s'agit d'une cétolisation et le produit obtenu est un cétol.

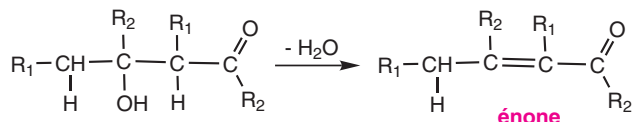
• Caractéristiques de la réaction

Ces réactions réversibles sont sous contrôle thermodynamique. La réaction inverse est appelée rétroaldolisation. Les constantes thermodynamiques étant moins favorables à la formation des cétols, il est nécessaire de déplacer l'équilibre vers leur formation en utilisant par exemple un extracteur de Soxhlet.

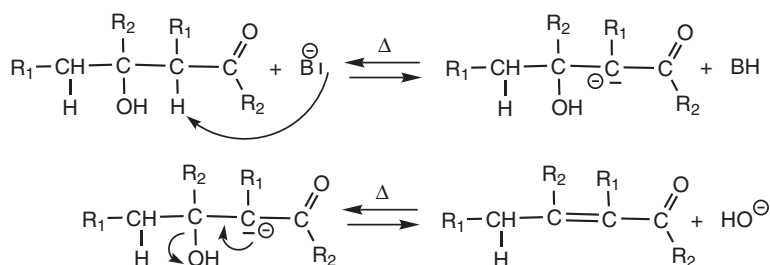
Lorsque cette réaction est effectuée à partir du mélange de deux composés carbonyles différents, la réaction est appelée aldolisation croisée. Si ce sont deux aldéhydes énolisables, quatre aldols sont obtenus dans des proportions voisines de 25 %. Dans le cas du mélange d'un aldéhyde et d'une cétone, tous deux énolisables, le produit majoritaire correspond à l'attaque de l'énolate de la cétone sur la liaison $\text{C}=\text{O}$ de l'aldéhyde.

• Crotonisation

Les aldols ou cétoles peuvent ensuite subir une réaction de déshydratation, appelée réaction de crotonisation, qui conduit à la formation d'aldéhyde ou de cétone α, β -insaturé selon l'équation-bilan :



En milieu basique, il est nécessaire d'utiliser des conditions expérimentales très dures (base forte et chauffage). En effet HO^\ominus est un très mauvais nucléofuge. Le mécanisme de la réaction catalysée en milieu basique, noté mécanisme d'élimination E1cb, est le suivant :

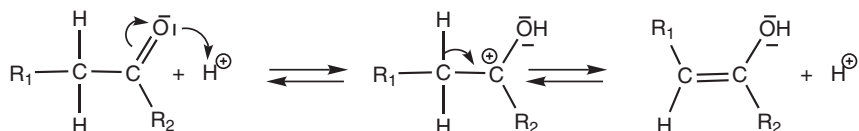


Le carbanion formé comme intermédiaire réactionnel est stabilisé par résonance avec la liaison $\text{C}=\text{O}$. La réaction de crotonisation est une réaction **régiosélective** et **stéréosélective**. S'il y a le choix entre deux atomes d'hydrogène situés en α du groupe carbonyle, c'est l'alcène le plus stable, c'est-à-dire contenant les deux doubles liaisons en position conjuguée, qui sera formé majoritairement.

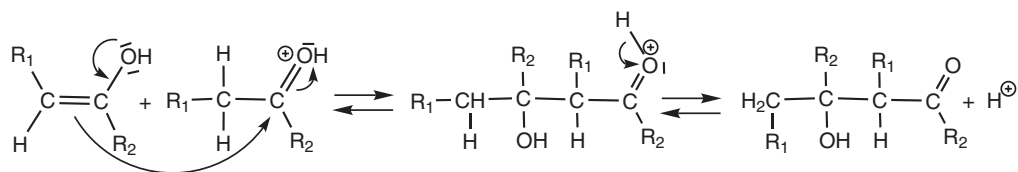
• Catalyse acide de l'aldolisation et de la crotonisation

La réaction d'aldolisation (ou cétoisation) et la réaction de crotonisation peuvent également être catalysées par des acides. Dans ce cas, ces deux réactions se suivent et il est difficile de pouvoir isoler l'aldol (ou le cétole) formé. On obtient directement l'énone selon le mécanisme :

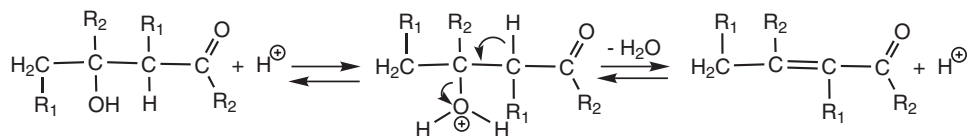
1^{re} étape : formation de l'énol



2^e étape : attaque de l'énol sur une autre molécule d'aldéhyde ou de cétone

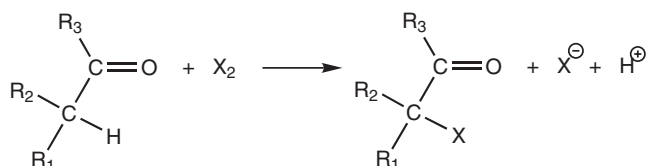


3^e étape : réaction de déshydratation se produisant selon un mécanisme E1 ou E2.



Halogénéation

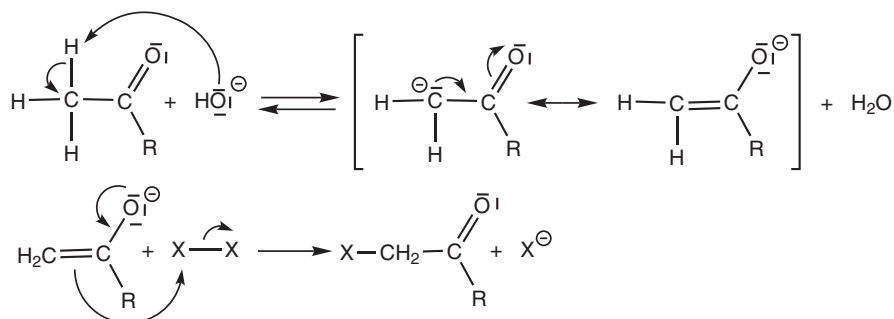
La réaction d'halogénéation est une réaction de substitution qui peut s'effectuer en catalyse acide ou basique.



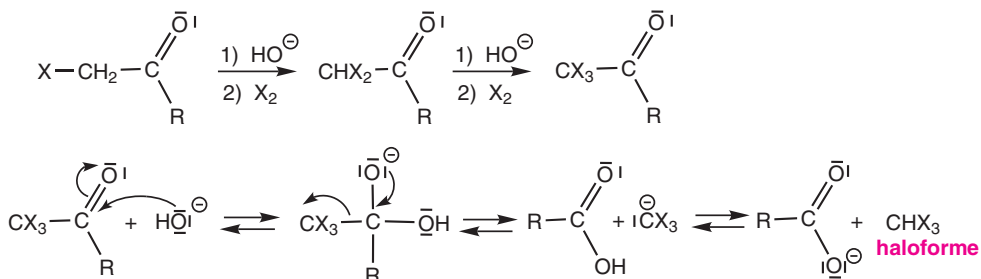
où X = Cl, Br, I.

En milieu acide, si R₁ et R₂ = H, il peut se produire une monohalogénéation ou polyhalogénéation selon les proportions de chaque composé introduit. En milieu basique, si la cétone possède un groupe CH₃ en α de la liaison C=O, il se produit une trihalogénéation.

• Mécanisme

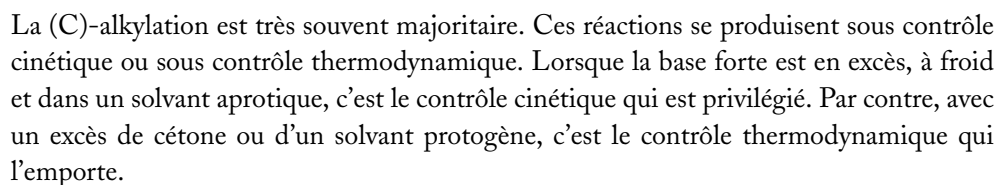


La trihalogénéation se poursuit selon la suite de réactions :



Lorsque cette réaction est effectuée avec le diiode, l'haloforme, appelé iodoforme, est obtenu sous forme d'un précipité jaune. Cette réaction est connue sous le nom du **test iodoforme**.

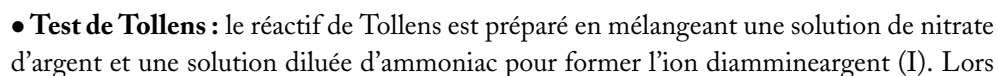
En présence de base très forte, les composés carbonylés énolisables peuvent donner lieu à des réactions de S_N sur des halogénoalcane. Ces réactions sont appelées réactions d'alkylation et sont en général réalisées avec des cétones. Comme les énolates sont ambidentes, il peut se produire une (C)-alkylation ou une (O)-alkylation :



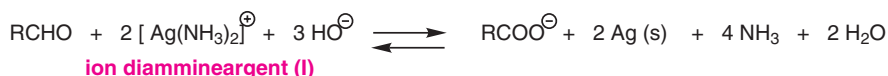
Lorsque la cétone contient plusieurs atomes d'hydrogène en α du groupe carbonyle, il peut se produire des polyalkylations.

Les aldéhydes et les cétones se comportent différemment vis-à-vis des oxydants. Les aldéhydes sont facilement oxydables en acides carboxyliques et sont de bons réducteurs. En revanche, les cétones sont très difficilement oxydables et n'ont pas de propriété réductrice. Certains oxydants sont spécifiques des aldéhydes comme le réactif de Tollens et la liqueur de Fehling.

● **Action des oxydants classiques :** les oxydants minéraux classiques tels que les ions permanganate MnO_4^- ou les ions dichromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en milieu acide, l'acide hypochloreux HClO (eau de javel) ou encore l'eau oxygénée H_2O_2 permettent d'oxyder les aldéhydes. Les équations-bilan sont :



de la réaction avec un aldéhyde, il se forme un film d'argent sur les parois du récipient contenant les produits. Ce test est également appelé **expérience du miroir d'argent** et l'équation-bilan est :

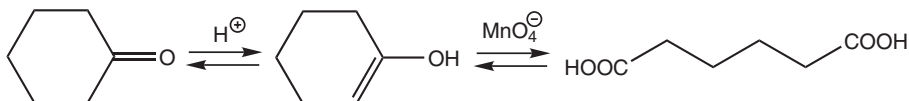


• **Test avec la liqueur de Fehling** : la liqueur de Fehling est une solution d'ions $\text{Cu}^{2\oplus}$ complexés par l'ion tartrate $^{\ominus}\text{OOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COO}^{\ominus}$, symbolisé par CuT_2^{\ominus} de couleur bleu. Après réaction, il se forme un précipité rouge brique de Cu_2O . L'équation-bilan est :



Oxydation des cétones

Pour les cétones, l'action d'oxydants forts (MnO_4^{\ominus} concentré et chaud) provoque la rupture de la molécule sous sa forme énolique. C'est la double liaison $\text{C}=\text{C}$ de l'énol qui est oxydée et deux acides carboxyliques sont formés. Cette réaction ne présente que peu d'intérêt en synthèse puisqu'on obtient un mélange de produits, sauf si cette réaction est réalisée à partir de cétones cycliques, car on obtient alors un diacide carboxylique :



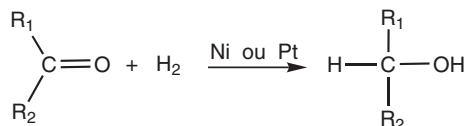
3.6. Réactions de réduction

Les aldéhydes et les cétones peuvent être réduits en alcools ou plus difficilement en alcanes.

Réduction en alcool

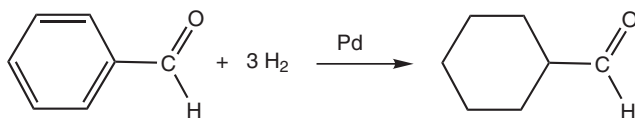
La réduction des aldéhydes conduit à un alcool primaire et la réduction des cétones à un alcool secondaire. La réduction se produit soit par hydrogénation catalytique en phase vapeur, soit par réaction avec des hydrures (LiAlH_4 ou NaBH_4) en phase liquide.

• **Réduction en phase vapeur : hydrogénation.** La liaison $\text{C}=\text{O}$ étant plus forte que la liaison $\text{C}=\text{C}$, l'hydrogénation du groupe carbonyle nécessite des conditions de température et de pression plus élevées.



Lors de l'hydrogénation d'un aldéhyde ou d'une cétone possédant des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$, la réduction du groupe carbonyle entraîne la réduction des $\text{C}=\text{C}$. Par contre, il

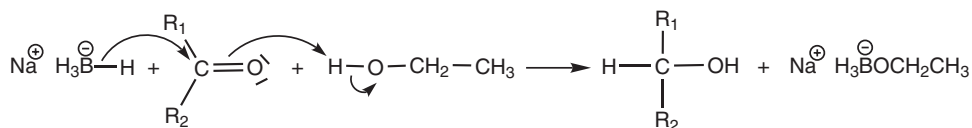
est possible de ne réduire que les $C=C$:



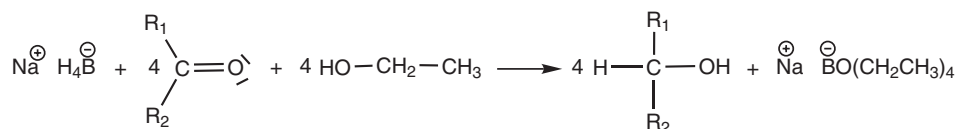
• **Réduction en phase liquide : A_N des hydrures.** La réaction de réduction par les hydrures correspond à l'addition nucléophile d'un hydrure sur la double liaison $C=O$. Le tétrahydruroborate de sodium NaBH_4 et le tétrahydruroaluminate de lithium LiAlH_4 sont les hydrures les plus utilisés pour ces réactions.

Les hydrures tels que NaH ou LiH ne peuvent pas être utilisés car H^- est une base très forte mais un nucléophile moins puissant que BH_4^- ou AlH_4^- qui sont plus polarisables.

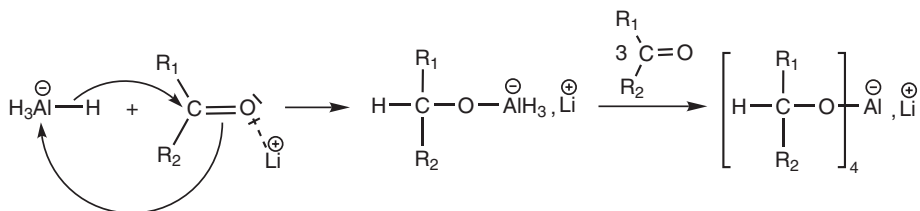
Action de NaBH_4 : NaBH_4 est un réducteur doux, donc sélectif puisqu'il ne réduit que les aldéhydes, les cétones et les chlorures d'acyle. Cet hydrure est utilisé en solvant protique tel que l'éthanol. L'addition de l'hydrure et la protonation de l'alcoolate s'effectue simultanément selon le mécanisme :



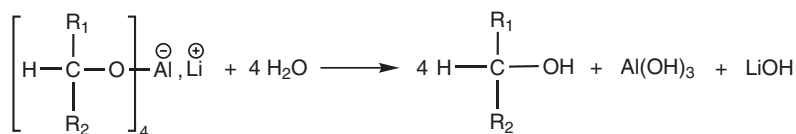
Comme trois autres hydrures peuvent être libérés, la réaction se poursuit pour obtenir finalement quatre molécules d'alcool pour une molécule de NaBH_4 utilisée :



Action de LiAlH_4 : LiAlH_4 est très réactif. Il réagit très violemment avec l'eau et les alcools en libérant du dihydrogène. Il réduit également toutes les fonctions dérivées des acides carboxyliques. L'emploi de LiAlH_4 nécessite un solvant aprotique et anhydre. Le mécanisme de la réaction est le suivant :



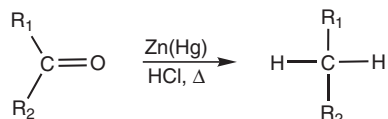
Une hydrolyse permet ensuite d'obtenir l'alcool :



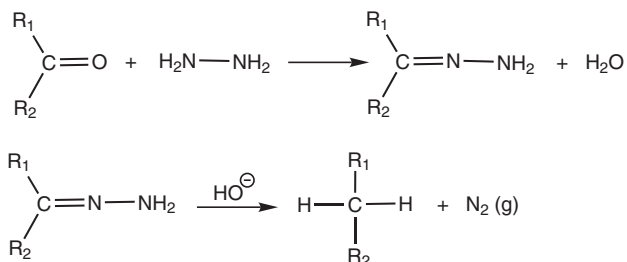
En milieu très acide LiOH et $\text{Al}(\text{OH})_3$ sont remplacés respectivement par Li^{\oplus} et par $\text{Al}^{3\oplus}$. En milieu très basique, $\text{Al}(\text{OH})_3$ est remplacé par $\text{Al}(\text{OH})_4^{\ominus}$.

Réduction en alcane

● **Réduction de Clemmensen** : il se produit une désoxygénation du groupe carbonyle en présence d'un amalgame de zinc $\text{Zn}(\text{Hg})$. Les protons sont fournis par l'acide concentré et chaud.



● **Réduction de Wolff-Kishner** : le groupe carbonyle est transformé en hydrazone, qui est réduite en milieu basique et à température élevée.



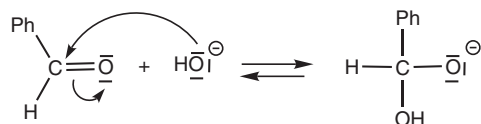
3.7. Dismutation des aldéhydes : réaction de Cannizzaro

Comme les aldéhydes possèdent un caractère réducteur et un caractère oxydant, ils peuvent se dismuter. Cette réaction n'est possible que pour les aldéhydes non énolisables, c'est-à-dire ne possédant pas d'atome d'hydrogène sur le carbone situé en α du groupe carbonyle.

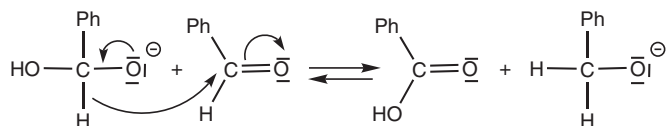
● Mécanisme

La réaction s'effectue en milieu basique concentré et se déroule en trois étapes :

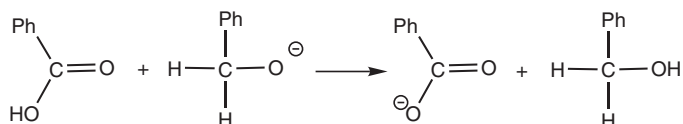
1^{re} étape



2^e étape

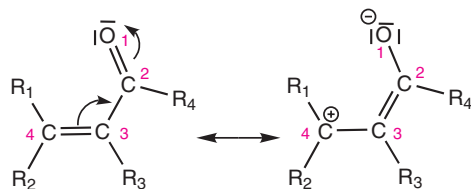


3^e étape



3.8. Les aldéhydes et les cétones α,β insaturés

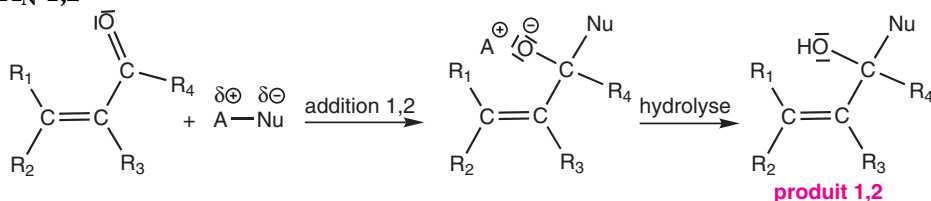
Les aldéhydes et cétones α,β insaturés contiennent une $C=C$ et une $C=O$ en position conjuguée, ce qui permet l'écriture de deux formes mésomères :



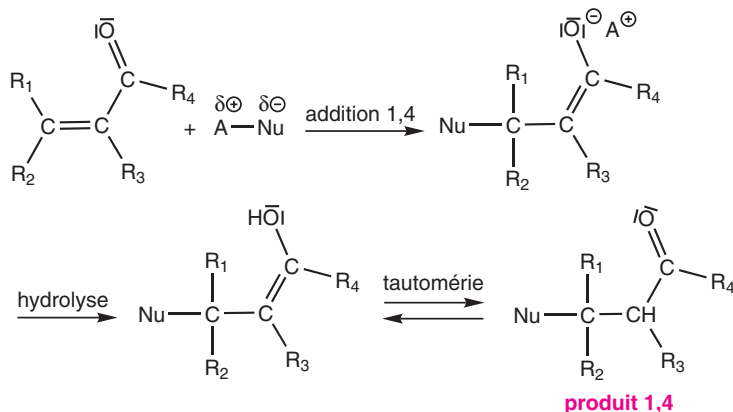
Ces molécules possèdent deux sites électrophiles : les atomes de carbone n°2 et n°4 si l'on attribue le n°1 à l'atome d'oxygène.

Lors de l'attaque d'un nucléophile, il pourra se produire deux types de réaction :

– A_N 1,2



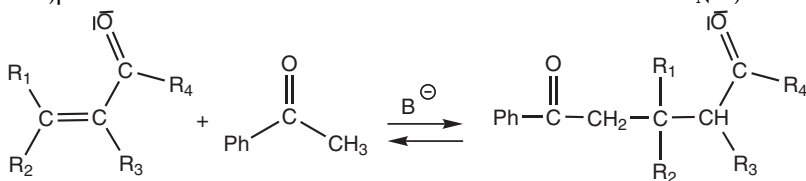
– A_N 1,4



Selon la nature du nucléophile, les proportions des additions 1,2 et 1,4 sont variables.

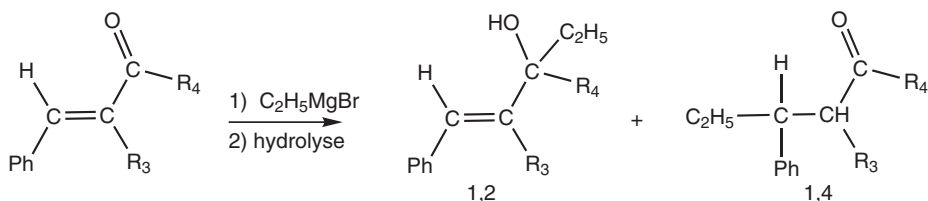
• Addition de Michaël

La réaction d'addition de Michaël correspond à l'addition d'un ion énolate sur un composé carbonylé α,β insaturé. Cette réaction se fait selon un mécanisme d' A_N 1,4.



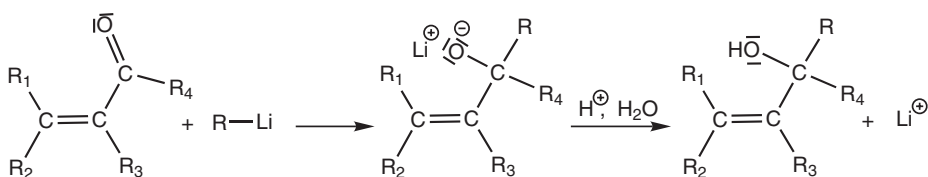
• Addition des organométalliques

L'addition des **organomagnésiens** sur les composés carbonylés α,β insaturés donne un mélange de produits dont les proportions varient avec l'encombrement stérique.

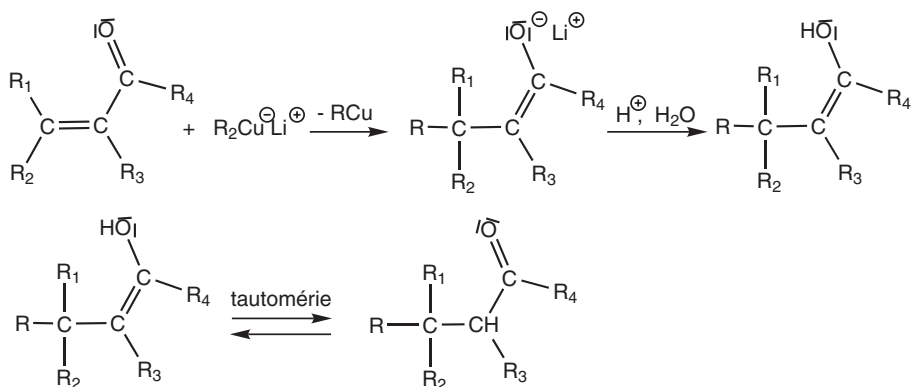


R ₃	R ₄	Produit 1,2	Produit 1,4
H	H	100 %	0 %
H	CH ₃	40 %	60 %
Ph	Ph	0 %	100 %

Les **organolithiens** plus basiques et plus nucléophiles que les organomagnésiens donnent majoritairement ou exclusivement des **A_N 1,2**.



L'addition des **organocuprates** donne majoritairement ou exclusivement le **produit d'addition 1,4**.

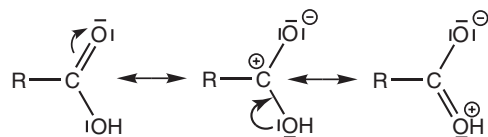


4. LES ACIDES CARBOXYLIQUES ET LEURS DÉRIVÉS

4.1. Structure et propriétés physiques des acides carboxyliques

Les acides carboxyliques de formule $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$ possèdent le groupe carboxyle $-COOH$

où l'atome de carbone et l'atome d'oxygène de la double liaison sont à l'état d'hybridation sp^2 ($d_{C=O} = 1,25$ et $d_{C-OH} = 1,36$ Å). Il y a délocalisation des 4 électrons π sur le groupe fonctionnel, ce qui permet l'écriture des formes mésomères :



La forme mésomère intermédiaire a une contribution plus faible que les deux autres formes.

Les constantes physiques (T_{eb} et T_f) des acides carboxyliques sont supérieures à celles des alcools correspondants. Les acides carboxyliques contenant moins de 10 atomes de carbone sont des liquides fortement associés par des liaisons hydrogène intermoléculaires. Les acides carboxyliques de courtes chaînes sont solubles dans l'eau.

Les fonctions dérivées des acides carboxyliques sont les esters, les chlorures d'acyle, les anhydrides d'acide, les amides et les nitriles. La réactivité des amides et des nitriles sera étudiée dans le chapitre consacré aux amines et fonctions dérivées.

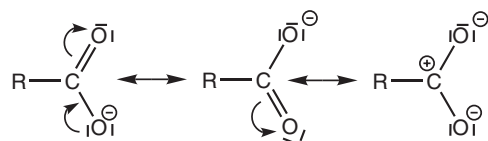
4.2. Réactivité du groupe carboxyle

On retrouve, comme pour les alcools, des propriétés acides dues à la polarité de la liaison $O-H$.

L'acidité des acides carboxyliques est plus forte que celle des alcools. Ce sont des acides faibles dans l'eau ($pK_a = 4$ à 5) :



L'anion carboxylate est stabilisé par résonance :



La dernière forme est celle qui présente la plus faible contribution.

L'acidité est augmentée par la présence de substituants attracteurs et diminuée par la présence de substituants donneurs.

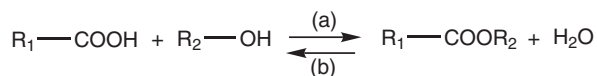
Le carbone fonctionnel des acides carboxyliques est un site électrophile qui peut subir des attaques nucléophiles : les réactions d'addition nucléophile sont suivies de réactions d'élimination.

En raison de l'effet électroattracteur du groupe —COOH , les atomes d'hydrogène situés en α de ce groupe sont mobiles : des réactions d'halogénéation et de décarboxylation peuvent se produire. Les acides carboxyliques peuvent être réduits en aldéhydes ou en alcools.

4.3. Réactions d'addition nucléophile suivie d'élimination ($A_N + E$)

Synthèse d'esters

• **Synthèse d'esters à partir d'acides carboxyliques** : la réaction entre un alcool et un acide carboxylique est lente, renversable, limitée et quasi athermique. L'équation-bilan s'écrit :



(a) : sens direct, réaction d'estérification

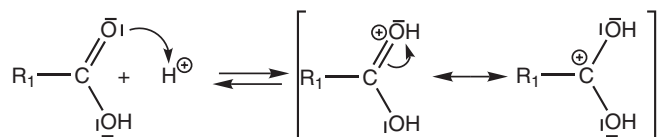
(b) : sens inverse, réaction d'hydrolyse

Le rendement dépend de la classe de l'alcool (alcool primaire : 66 %, alcool secondaire : 60 %, alcool tertiaire : 6 %).

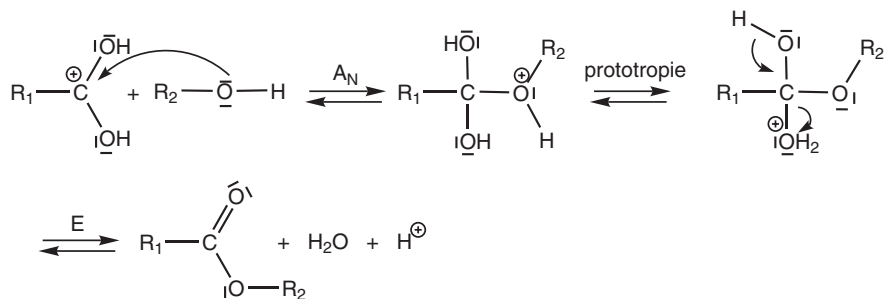
La réaction est réalisée à chaud, en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou l'acide p-toluènesulfonique.

Mécanisme 1 : le mécanisme de la réaction effectuée à partir d'un alcool primaire ou secondaire se déroule en deux étapes.

1^{re} étape : protonation de l'acide carboxylique



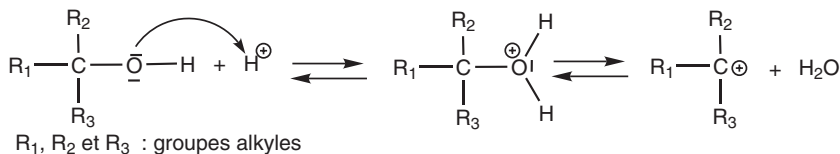
2^e étape : attaque du site électrophile par l'alcool



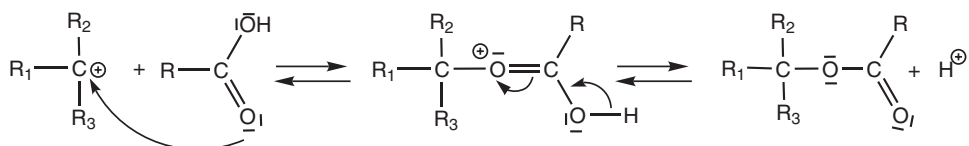
Pour améliorer le rendement de la réaction, il est possible de distiller l'estér au fur et à mesure de sa formation (si son point d'ébullition est peu élevé) ou d'éliminer l'eau par un entraînement hétéroazéotrope avec un appareil de Dean-Stark.

Mécanisme 2 : le mécanisme de la réaction effectuée à partir d'un alcool tertiaire met en jeu les propriétés basiques de l'alcool.

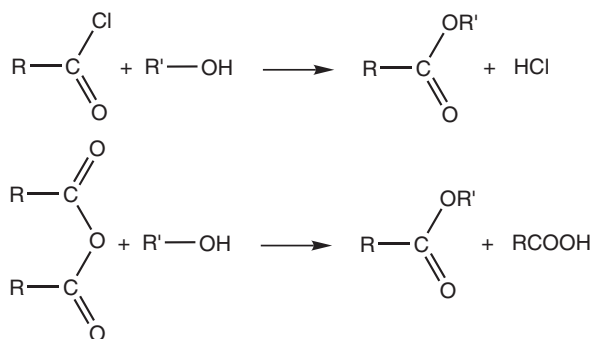
1^{re} étape : protonation de l'alcool



2^e étape : attaque du carbocation par l'acide carboxylique



• **Synthèse d'esters à partir de chlorure d'acyle ou d'anhydride d'acide :** l'emploi de chlorures d'acyle ou d'anhydrides d'acide, plus réactifs, permet d'effectuer cette réaction à froid et sans catalyseur. Il y a alors attaque directe de l'alcool sur le dérivé d'acide et la réaction est favorisée en solvant basique (pyridine). Les réactions sont totales, rapides et ont pour équations-bilan :

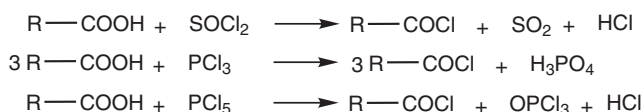


• **Synthèse d'esters à partir d'un autre ester :** il est possible de synthétiser un ester à partir d'un autre ester. Cette réaction est appelée **transestérification**.

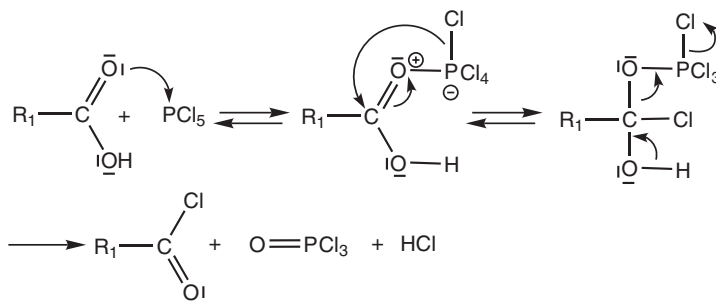


Synthèse de chlorures d'acyle

L'action des agents chlorurants sur les acides carboxyliques permet de synthétiser les chlorures d'acyle. Les équations-bilan sont les suivantes :

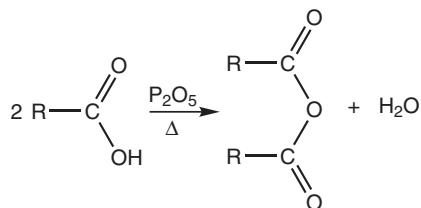


Dans le cas du pentachlorure de phosphore (PCl_5), le mécanisme de la réaction est :



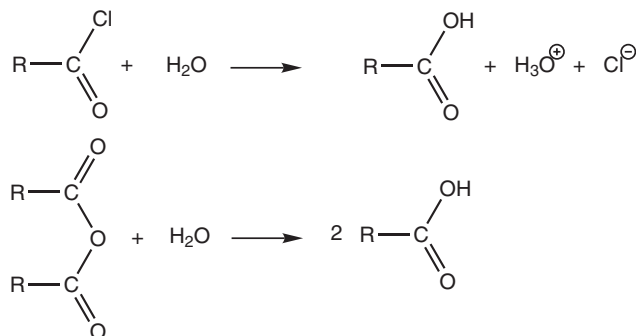
Synthèse d'anhydrides d'acide

Les anhydrides d'acide sont préparés par réaction de déshydratation entre deux molécules d'acide carboxylique :



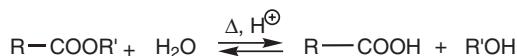
Réactions d'hydrolyse

Tous les dérivés d'acide carboxylique redonnent l'acide carboxylique par hydrolyse. Pour les chlorures d'acyle et les anhydrides d'acide, les réactions sont totales et les équations-bilans sont :



Dans le cas des esters, on distingue deux types d'hydrolyse selon les conditions expérimentales.

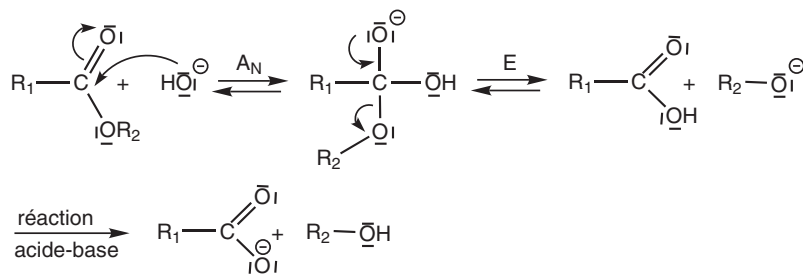
• **Hydrolyse acide des esters.** C'est la réaction inverse de l'estérification et l'équation-bilan est :



• **Hydrolyse basique des esters.** En milieu basique, la réaction est totale et connue sous le nom de réaction de **saponification**.



Dans cette réaction, l'ion hydroxyde est consommé au cours de la réaction. Il ne joue pas le rôle d'un catalyseur mais celui d'un réactif. Le mécanisme est le suivant :



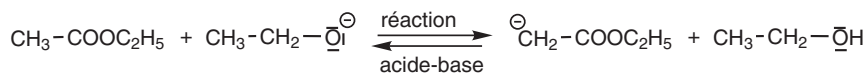
4.4. Réactions dues à la mobilité du H en α de COOH

Comme pour la fonction carbonyle, la fonction carboxyle (ou ses fonctions dérivées) exerce un effet électroattracteur ($-I$, $-M$) sur les atomes d'hydrogène situés sur l'atome de carbone en α du groupe fonctionnel. Cet atome d'hydrogène possède un caractère acide ($pK_a \sim 24$).

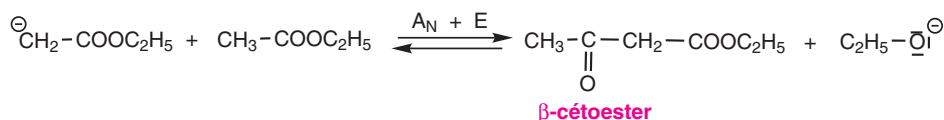
Condensation de Claisen

La réaction de condensation de Claisen se produit avec les esters possédant au moins deux atomes d'hydrogène sur l'atome de carbone en α de la fonction ester. Elle s'effectue de façon analogue à l'aldolisation (ou condensation aldolique) en plusieurs étapes.

1^{re} étape : formation du carbanion



2^e étape : réaction de condensation de Claisen



3^e étape : réaction acide-base

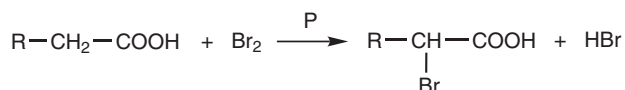


4^e étape : ajout d'acide carboxylique pour récupérer le β-céto-ester



Halogénéation

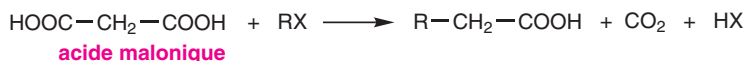
La réaction d'halogénéation se fait surtout avec le dibrome, en présence de phosphore :



Elle est appelée **réaction de Hell Volhard Zelinsky**. La présence de l'atome de brome permet ensuite de réaliser des réactions de substitution nucléophile.

Synthèse malonique

La synthèse malonique correspond à une suite de réactions, parmi lesquelles des réactions d'alkylation et de décarboxylation, se produisant à partir de l'acide malonique (qui est un diacide) pour donner un monoacide selon l'équation-bilan :

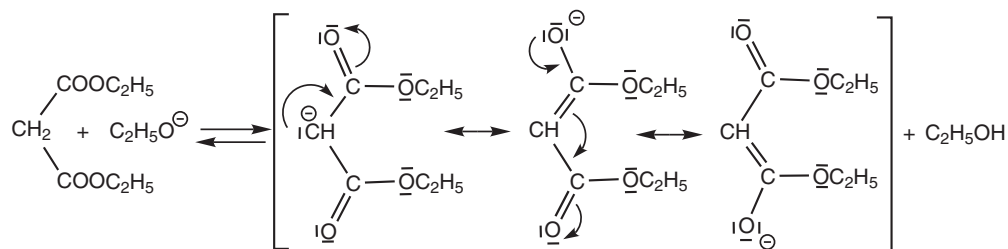


Le mécanisme de cette synthèse se déroule en cinq étapes.

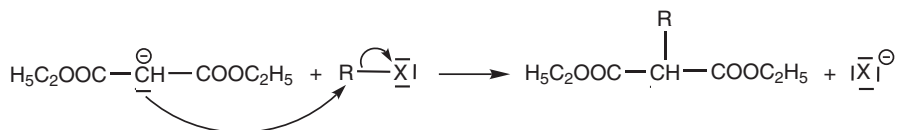
1^{re} étape : estérification de l'acide malonique



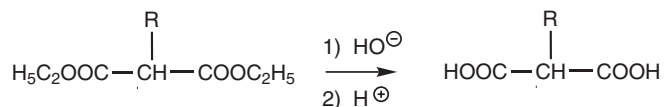
2^e étape : formation du carbanion



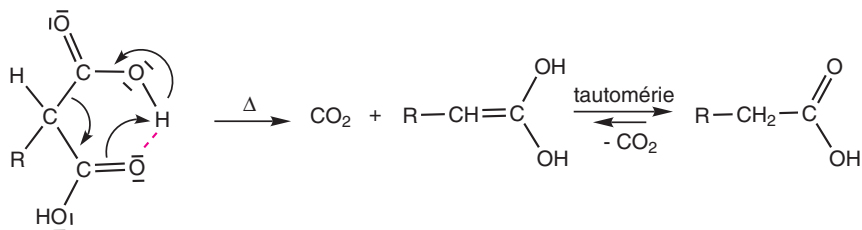
3^e étape : formation d'une liaison simple carbone-carbone (alkylation)



4^e étape : saponification du diester et acidification du milieu réactionnel



5^e étape : décarboxylation du diacide

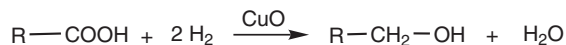


Comme le malonate de diéthyle possède deux atomes d'hydrogène en α des fonctions esters, il est possible de réaliser une double alkylation.

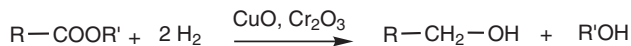
4.5. Réactions de réduction

• Réduction en phase vapeur : hydrogénation

L'hydrogénation des acides carboxyliques est plus difficile que pour la fonction carbonyle. Cela nécessite des conditions de température et de pression plus élevées et l'emploi d'un catalyseur solide CuO.



L'hydrogénation des esters est un peu plus facile et utilise comme catalyseur CuO, Cr₂O₃.

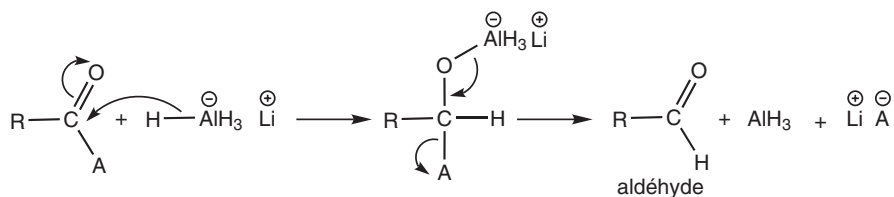


L'hydrogénation d'un chlorure d'acyle en présence d'un catalyseur moins réactif (Pd désactivé) permet d'arrêter la réduction au stade de l'aldéhyde. Cette réduction est appelée **réaction de Rosenmund**.



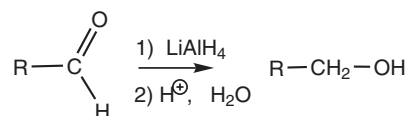
• Réduction en phase liquide

Comme pour la fonction carbonyle, le tétrahydrualuminate de lithium (LiAlH_4), dans l'éther anhydre, peut réduire les fonctions dérivées des acides carboxyliques en alcool primaire. Le mécanisme de la réaction est le suivant :



avec $\text{A} = -\text{OR}'$, $-\text{Cl}$, $-\text{OCOR}$

L'aldéhyde peut ensuite être réduit en alcool primaire après hydrolyse :



ÉNONCÉS

Exercice 1 Un éther-couronne

1. Le 2-méthoxypropane peut être synthétisé en utilisant la méthode de Williamson à partir du propan-2-olate de sodium ou à partir du méthanolate de sodium.

a. Donner le mécanisme pour chaque réaction.

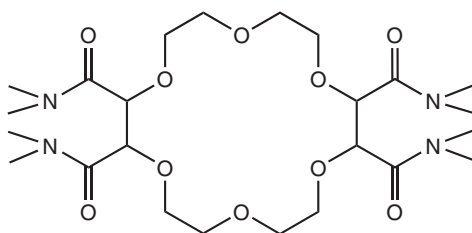
b. Quelle réaction donne un meilleur rendement en éther ?

2. Le butane-1,4-diol réagit avec le chlorure de thionyle, en présence de pyridine, pour donner le 4-chlorobutan-1-ol qui permet de synthétiser le tétrahydrofurane par traitement avec une solution aqueuse de soude.

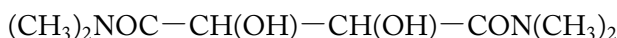
a. Expliquer le mécanisme de la formation du 4-chlorobutan-1-ol.

b. Indiquer le mécanisme de formation du tétrahydrofurane.

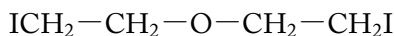
3. On étudie la synthèse d'un éther-couronne dont la formule est :



Le composé de formule :



(où les atomes de carbone porteurs des groupes $-\text{OH}$ sont de configuration R) réagit avec le composé de formule :



en présence d'éthanolate de thallium (TlOC_2H_5) en solution dans le diméthylformamide.

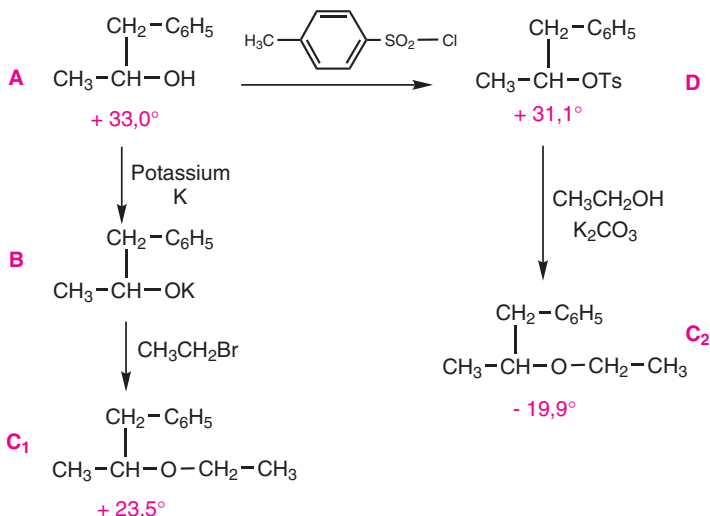
a. Proposer un enchaînement synthétique permettant d'obtenir l'éther-couronne.

b. Préciser la stéréochimie du produit obtenu.

c. Citer un exemple d'utilisation des éthers couronnes.

Exercice 2 Synthèse d'un éther (d'après CAPES 1997)

On étudie la suite de réactions :



Le groupe Ts—O— représente le groupe tosylate $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-O}-$

On considérera que l'ion tosylate est un aussi bon groupe partant que l'ion iodure.

Les valeurs numériques indiquées au-dessous des formules des composés A, C₁, C₂ et D correspondent à celles de leur pouvoir rotatoire, exprimés en degrés, à 25° C, pour la longueur d'onde de la raie jaune du sodium.

- On fait réagir le composé A avec de l'acide chlorhydrique en présence de chlorure de zinc.
 - Donner le nom et la formule du composé formé.
 - Préciser le mécanisme de la réaction.
- Écrire l'équation-bilan de la réaction permettant de transformer A en B. Cette réaction est-elle totale ? Pourquoi ?
- De quelle réaction s'agit-il dans la transformation de B en C₁ ?
- Expliquer le mécanisme de la formation de D.
- Proposer un mécanisme pour le passage de D à C₂ en justifiant le rôle du carbonate de dipotassium.
- Cette séquence permet d'étudier la stéréochimie dynamique d'une réaction. Les résultats expérimentaux sont-ils en accord avec un mécanisme S_N2 pour la réaction étudiée ?

Exercice 3 Des sucres réducteurs (d'après CAPES 1996)

Le raisin contient principalement deux sucres en quantités voisines, de même formule brute :

- le glucose ou (2R, 3S, 4R, 5R) 2,3,4,5,6-pentahydroxylhexanal

– le fructose ou (3S, 4R, 5R) 1,3,5,6-pentahydroxylhexan-2-one

1. Donner les représentations de Fischer de ces deux sucres. Préciser s'il s'agit du D-glucose ou L-glucose. Indiquer la même précision pour le fructose.

2. Ces deux sucres peuvent se transformer l'un en l'autre par le mécanisme de la tautomérie céto-énolique en milieu acide.

a. Écrire l'équilibre de tautomérie.

b. Décrire le mécanisme de transformation du glucose en fructose.

3. Justifier le terme de « sucres réducteurs » utilisé pour désigner ces deux sucres.

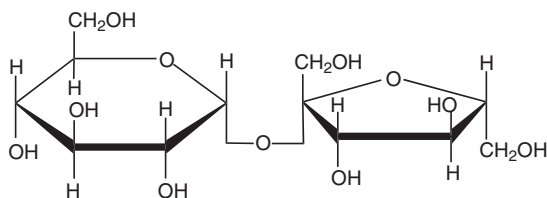
4. Il est possible de faire réagir ces sucres réducteurs avec la liqueur de Fehling qui est obtenue en mélangeant une solution de sulfate cuivrique avec une solution alcaline contenant de la soude et du tartrate de potassium.

a. Quel est le rôle des ions tartrate dans cette préparation ? Quelle est la couleur de la liqueur de Fehling ?

b. Écrire l'équation-bilan de la réaction de la liqueur de Fehling sur le glucose. Dans quelles conditions cette réaction peut-elle avoir lieu ? Qu'observe-t-on ?

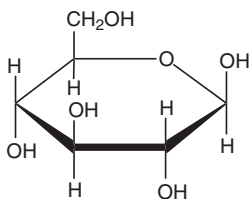
c. On utilise cette réaction pour effectuer le dosage des sucres réducteurs contenus dans le vin. Comment peut-on réaliser expérimentalement ce dosage ? Comment sera mise en évidence l'équivalence ?

5. Lors du processus de vinification, une partie des sucres initialement présents dans le raisin est transformée en éthanol par des levures au cours de la fermentation alcoolique. La chaptalisation consiste en une addition de saccharose au moût au début de la fermentation alcoolique. La structure du saccharose est donnée ci-dessous :



Le saccharose n'est pas fermentescible par nature, mais les levures présentes dans le raisin permettent sa séparation en deux sucres. Le même résultat peut être obtenu par hydrolyse acide.

a. La forme linéaire du glucose ou (2R, 3S, 4R, 5R) 2,3,4,5,6-pentahydroxylhexanal est transformée, en milieu acide, en forme cyclique de formule :



Expliquer le mécanisme de cette réaction.

b. Montrer qu'il se forme du glucose et du fructose lors de la séparation du saccharose en deux sucres.

c. Quel est le rôle de la chaptalisation ?

Exercice 4 L'éthanedial (d'après CAPES 1995)

L'éthanedial ou glyoxal est le plus simple des dialdéhydes.

1. Écrire la formule semi-développée du glyoxal. Montrer que cette molécule présente deux conformations planes particulières. Laquelle est la plus stable ? Justifier.

2. En solution aqueuse, il se forme l'hydrate de glyoxal.

a. Donner sa formule semi-développée en considérant que chaque fonction carbonyle réagit.

b. Sachant que le milieu est acide, proposer un mécanisme pour la formation de cet hydrate.

3. Le glyoxal peut réagir selon la réaction de Cannizzaro.

a. Écrire l'équation-bilan dans le cas général. À quel type de réaction peut-on la rattacher ?

b. Dans le cas du glyoxal, la réaction est intramoléculaire. Écrire la formule développée du produit obtenu et proposer un mécanisme pour sa formation.

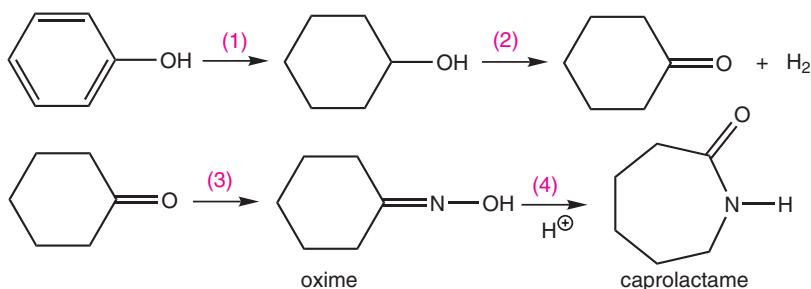
4. Le glyoxal réagit avec les organomagnésiens et en particulier avec le bromure d'éthylmagnésium.

a. Donner le mécanisme de la réaction entre un aldéhyde et le bromure d'éthylmagnésium, suivie d'une hydrolyse acide.

b. Lors de ces réactions avec le glyoxal, le produit obtenu majoritairement est dédoublable en deux inverses optiques. Donner la formule semi-développée du produit obtenu. Représenter l'un des deux énantiomères en projection de Newman.

Exercice 5 Le caprolactame (d'après CAPES 2000)

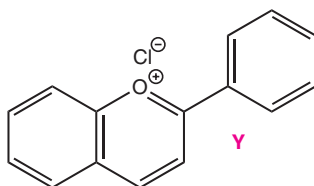
On soumet le phénol à la suite de réactions :



1. Proposer des conditions opératoires permettant de réaliser l'étape (1) de la synthèse. Donner l'équation-bilan.
2. Indiquer le type de réaction chimique à laquelle est associée l'étape (2). Préciser les conditions opératoires. Écrire l'équation-bilan correspondante.
3. Comment peut-on mettre en évidence expérimentalement par réaction chimique la présence d'une fonction carbonyle ? Préciser les conditions opératoires et l'équation-bilan.
4. La réaction (3) s'effectue en présence de chlorure d'hydroxylammonium ($^+\text{NH}_3\text{OH}$, Cl^-) et d'éthanoate de sodium en milieu aqueux. Elle a lieu en deux étapes. Sachant qu'au pH considéré, il existe dans le milieu réactionnel des molécules d'hydroxylamine (NH_2OH), proposer un mécanisme réactionnel en deux étapes.
5. L'oxime $\text{RR}'\text{C}=\text{N}-\text{OH}$, où R et R' sont des groupes alkyles, possède-t-elle des stéréoisomères ? Si oui, expliciter le type d'isomérisation.
6. L'étape (4) de la synthèse qui permet de passer de l'oxime au lactame est un réarrangement catalysé par l'acide sulfurique. Proposer un mécanisme réactionnel pour cette réaction.

Exercice 6 Le chlorure de flavylum (d'après CAPES 1996)

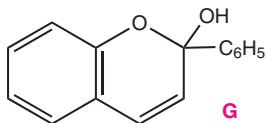
Le chlorure de flavylum (2-phényl-1-benzopyrilium) noté Y dont la formule est représentée ci-dessous, peut être considéré comme le modèle chimique le plus simple d'anthocyane.



Le chlorure de flavylum est obtenu en faisant barboter pendant deux heures du chlorure d'hydrogène dans une solution d'acétophénone (1-phényléthanone), A, et de 2-hydroxybenzaldéhyde, B, en quantités équimolaires dans l'éthanoate d'éthyle à température ambiante. L'étude du mécanisme de cette transformation conduit à considérer différentes étapes qui vont être détaillées dans les questions suivantes.

1. On précise que A réagit avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine, ne réagit pas avec le réactif de Tollens et réagit avec le diiode en milieu basique (test à l'iodoforme).
 - a. Préciser quelle fonction est mise en évidence avec chacun de ces tests.
 - b. Écrire l'équation-bilan d'une molécule réagissant avec le réactif de Tollens.
 - c. Donner le mécanisme de la réaction avec le diiode.
2. Écrire l'équation-bilan de l'équilibre qui s'établit lorsqu'on place l'acétophénone en milieu acide. Comment nomme-t-on le composé A' obtenu ?

3. Quel produit C obtient-on par action de l'acétophénone sur le 2-hydroxybenzaldéhyde en milieu acide ? Comment nomme-t-on la réaction mise en jeu. Décrire le mécanisme de cette réaction.
4. C donne par déshydratation la chalcone D de configuration E.
 - a. Donner la formule semi-développée de D.
 - b. Proposer un mécanisme pour cette réaction.
5. La chalcone D s'isomérise en chalcone F de configuration Z. F conduit par une hémiacétalisation intramoléculaire à la formation du composé G de formule :



Par déshydratation de G, on obtient le composé Y. Proposer un mécanisme pour la formation de Y à partir de F.

Exercice 7 Une huile végétale (d'après CAPES 1997)

Cette question est adaptée d'un protocole proposé pour les Olympiades de la chimie (*Deuxième recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades publié par l'Union des industries chimiques et le Comité national de la chimie avec le concours du ministère de l'Education nationale et de l'Union des physiciens*). Les citations extraites sont en italique et placées entre guillemets.

"Un triglycéride est un triester du glycérol et d'un acide gras.

- glycérol : propan-1,2,3-triol

- acide gras : acide carboxylique dont la chaîne carbonée est linéaire et contient un nombre pair d'atomes de carbone.

Au cours du temps, un triglycéride s'hydrolyse lentement pour donner le glycérol et l'acide gras correspondant. Un corps gras contient donc toujours en plus ou moins grande quantité de "l'acide libre". Pour qu'une huile soit consommable, on admet que la teneur en acide libre ne doit pas dépasser 1 % en masse.

Pour chiffrer cette teneur, on utilise :

- l'indice d'acide : c'est la masse d'hydroxyde de potassium (ou potasse) exprimée en mg et nécessaire au dosage de l'acide libre contenu dans 1 g de corps gras.

On peut par ailleurs définir également :

- l'indice d'ester : c'est la masse de potasse (en mg) nécessaire pour saponifier les esters contenus dans 1 g de substance.

- l'indice de saponification : c'est la masse de potasse (en mg) nécessaire pour saponifier les esters et neutraliser l'acide libre contenu dans 1 g de matière grasse.

Certains acides gras possèdent dans leur chaîne une ou plusieurs liaisons insaturées. Les triglycérides qui en résultent sont également insaturés et donnent lieu à des réactions d'addition. On chiffre le degré d'insaturation d'un corps gras par :

- l'indice d'iode : c'est la masse de diiode, exprimée en g, qui se fixe par addition sur 100 g de corps gras.

... Le corps gras dont on dispose est un mélange de palmitine et d'oléine, qui sont des triglycérides respectivement de l'acide palmitique et de l'acide oléique. L'acide palmitique est saturé et contient 16 atomes de carbone.... L'acide oléique contient 18 atomes de carbone, il présente une double liaison entre les atomes de carbone n° 9 et n° 10..."

On donne les valeurs des masses molaires de l'acide palmitique : $M_1 = 256 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et de l'acide oléique : $M_2 = 282 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dans la suite du problème, on notera respectivement n_1 , n_2 , n_3 et n_4 les quantités de matière (en mole) d'acide palmitique, d'acide oléique, de palmitine et d'oléine présents dans 1 g du corps gras étudié.

1. Nommer les fonctions chimiques présentes dans le glycérol et dans la palmitine.
2. Indiquer le mécanisme de la réaction d'hydrolyse d'un ester en milieu acide, dans le cas général.
3. Proposer une réaction permettant de synthétiser un ester à partir d'un dérivé d'acide. Préciser son mécanisme.
4. Écrire l'équation-bilan de la palmitine avec la potasse. Donner son mécanisme dans le cas général.
5. Quel nom donne-t-on dans la vie courante au produit obtenu par réaction d'un corps gras avec la potasse ? Quels qualificatifs donne-t-on aux deux parties de l'ion carboxylate obtenu ? Expliquer succinctement l'utilisation de ce produit comme détergent.
6. "... Détermination de l'indice d'acide du corps gras.

Dans un erlenmeyer, on verse successivement : 20 mL d'éthanol à 95 %, 20 mL d'éther et 2 gouttes de phénolphthaléine. On ajoute alors 0,402 g de matière grasse. Après dissolution par agitation, on verse progressivement une solution alcoolique de potasse de concentration $1,21 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à apparition d'une coloration rose persistante. Il faut 12,0 mL de solution de potasse pour obtenir ce résultat..."

- a. Pourquoi utilise-t-on un mélange de solvants non aqueux pour effectuer ce dosage ?
- b. Calculer la quantité (en mole) d'acide présent dans 1 g du corps gras. En déduire une relation entre n_1 et n_2 . Calculer l'indice d'acide de ce corps gras.

7. "...Détermination des indices de saponification et d'ester du corps gras.

Dans deux ballons de 100 mL, on place respectivement :

- ballon n° 1 : 20 mL d'éthanol à 95° + 20 mL de solution alcoolique de potasse de concentration $c = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

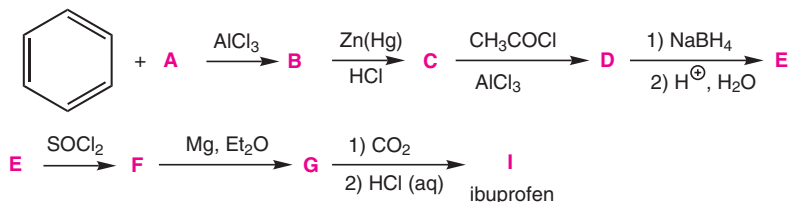
- ballon n° 2 : 20 mL d'éthanol à 95° + 20 mL de solution alcoolique de potasse de concentration $c = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ + 0,395 g de corps gras étudié.

Les deux ballons surmontés d'un réfrigérant sont chauffés pendant une heure. On rince ensuite chaque réfrigérant en ajoutant le produit de rinçage au contenu du ballon correspondant. On incorpore 2 gouttes de phénolphthaléine puis on verse progressivement dans les ballons de l'acide chlorhydrique de concentration $0,198 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à décoloration. Pour obtenir ce résultat, il faut 20,2 mL de solution acide pour le ballon n° 1 et 13,0 mL d'acide pour le ballon n° 2..."

- a. Schématiser un montage à reflux et un montage de distillation. Quel est celui qui a été employé lors du chauffage précédent ?
- b. À partir des résultats des deux dosages, expliquer comment on détermine la quantité de potasse qui a réagi sur le corps gras.
- c. Calculer l'indice de saponification du corps gras.
- d. Calculer l'indice d'ester ainsi que la quantité (en mole) de triglycérides présents dans 1 g du corps gras. En déduire une relation entre n_3 et n_4 .
8. Indice d'iode. "... On a déterminé l'indice d'iode du corps gras. On a trouvé : 21,44..."
 - a. Donner le nom avec un qualificatif précis de la réaction entre un dihalogène et un composé insaturé de même type que celui de l'énoncé. Écrire l'équation-bilan dans le cas général.
 - b. Établir une relation entre n_2 et n_4 .
9. "... On a montré par d'autres expériences que la quantité de palmitine (en nombre de moles) est le triple de la quantité d'oléine..."
 - a. Calculer numériquement n_1 , n_2 , n_3 et n_4 .
 - b. En déduire la masse d'acide présent dans 1 g du corps gras ; conclure.

Exercice 8 **L'ibuprofen** (d'après Agrégation interne 1995)

On se propose de faire la synthèse d'un médicament anti-inflammatoire et anti-arthritique, l'ibuprofen, de formule brute $C_{13}H_{18}O_2$, qui est un solide à température ambiante. Cette synthèse se déroule en plusieurs étapes à partir du benzène :



1. Expliquer comment on peut synthétiser le chlorure de l'acide méthylpropanoïque noté A à partir de l'acide méthylpropanoïque. Écrire l'équation-bilan et donner le mécanisme de la réaction.
2. Écrire l'équation-bilan de la réaction entre le composé A et le benzène en présence de trichlorure d'aluminium AlCl_3 . En quelle quantité faut-il mettre l'acide de Lewis ? Justifier votre réponse.
3. Le composé B est traité par un amalgame de zinc en présence d'acide chlorhydrique pour donner C.
 - a. Donner la formule et le nom de C.
 - b. Pourquoi n'a-t-on pas préparé C par réaction du 1-chloro-2-méthylpropane, en présence d'un acide de Lewis, sur le benzène ?

4. Traité par le chlorure d'acétyle en présence de trichlorure d'aluminium, C donne principalement le produit D.

a. Donner la formule du produit D.

b. Quel autre produit D' peut-on obtenir ?

c. Pour connaître sans ambiguïté la formule de D, on peut le faire réagir avec le permanganate de potassium et l'on obtient D₁, de formule brute C₈H₆O₄, qui ne peut donner, difficilement qu'un seul dérivé de substitution mononitré D₂. Donner les formules de D₁ et D₂.

5. Le produit D est traité par le tétrahydruoborate de sodium en solution dans l'éthanol pour donner E. Puis E réagit avec le chlorure de thionyle pour donner F.

a. Donner les formules des produits E et F.

b. Préciser le mécanisme de la réaction conduisant à E.

c. Quelles analogies et quelles différences peut-on faire entre le tétrahydruoborate de sodium et le tétrahydruoaluminate de lithium ?

d. Écrire l'équation-bilan de la réaction de passage de E à F. Donner le mécanisme de cette réaction. Le produit F ainsi obtenu a-t-il une activité optique ?

6. On fait réagir F avec le magnésium dans un milieu ether anhydre et sous atmosphère d'azote pour obtenir G. Écrire l'équation-bilan de cette réaction.

7. En mélangeant de la carboglace à la solution précédente, on obtient le produit H.

a. Écrire l'équation-bilan de cette réaction.

b. Donner son schéma réactionnel.

8. On mélange la solution précédente avec de l'acide chlorhydrique concentré. On obtient deux phases non miscibles. Dans l'une d'elle se trouve le produit I cherché C₁₃H₁₈O₂.

a. Écrire l'équation-bilan de la réaction.

b. Dans quelle phase se trouve I ? On appellera solvant 1 cette phase et solvant 2 l'autre phase. Comment sépare-t-on les deux phases ?

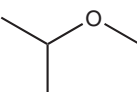
c. Après séparation des phases, pour extraire I du solvant 1, on peut utiliser un rotavapor. Donner le principe de fonctionnement de cet appareil.

d. Comment pourrait-on, avant séparation des phases, changer I de phase et le trouver en majorité dans le solvant 2 ? Quelle suite d'opérations proposez-vous alors pour obtenir I solide ?

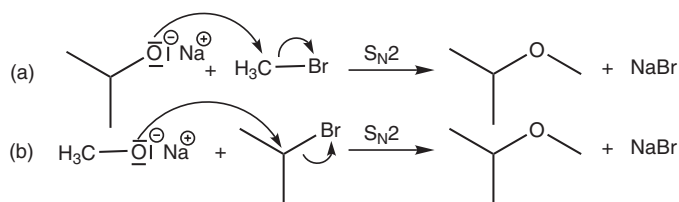
e. Pour purifier I, on doit le recrystalliser à l'aide d'un solvant 3. Comment doit être la solubilité de I dans le solvant 3 pour que celui-ci puisse être utilisé pour cette recrystallisation ?

f. Décrire le matériel et la suite des opérations d'une recrystallisation.

SOLUTIONS

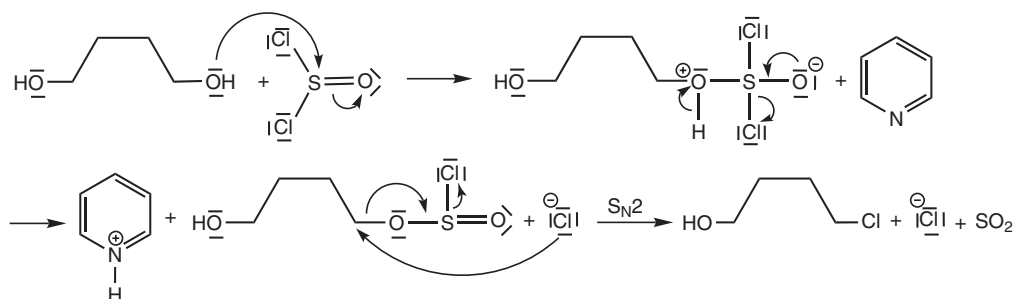
1 a. Le 2-méthoxypropane a pour formule : 

Par la méthode de Williamson, le mécanisme pour chaque réaction est un mécanisme S_N2 :

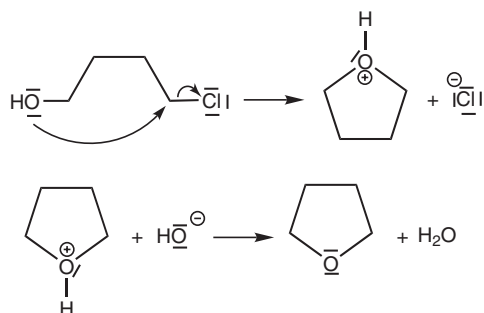


b. Comme la S_N2 est sensible à l'encombrement stérique autour de l'atome de carbone porteur de l'atome d'halogène, c'est la réaction (a) qui donnera un meilleur rendement.

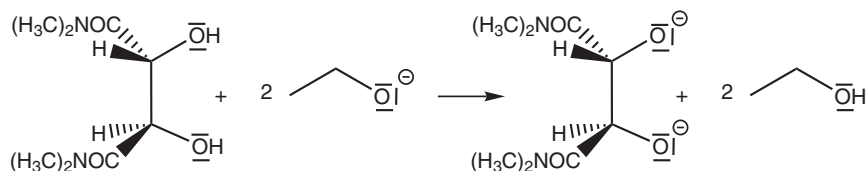
2. a. D'après l'énoncé, on suppose qu'une seule fonction alcool du diol réagit avec le chlorure de thionyle selon le mécanisme :



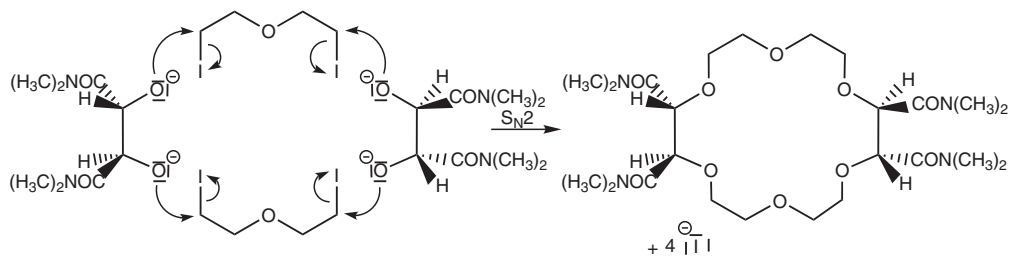
b. La synthèse du tétrahydrofur s'effectue selon une réaction de substitution nucléophile intramoléculaire :



3. a. Il y a d'abord formation de l'ion alcoolate selon la réaction :



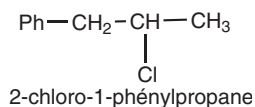
Puis, il se produit la synthèse de Williamson :



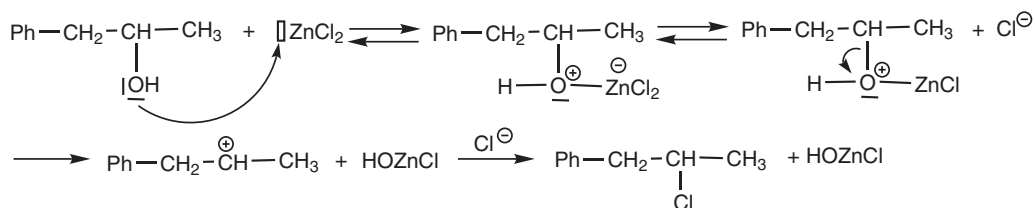
b. Lors de la réaction, la configuration des atomes de carbone asymétrique ne change pas, ces atomes ont donc la configuration R dans l'éther-couronne.

c. Un éther-couronne permet de piéger, par complexation, certains cations à l'intérieur de la cage formée par les atomes d'oxygène de cet éther-couronne. La taille de la cage est adaptée à la taille du cation à piéger.

2 1. a. Le composé formé est un halogénoalcane de formule :

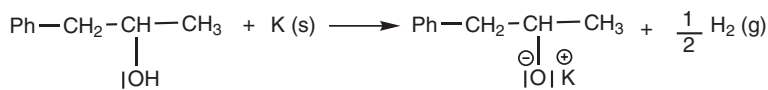


b. Le chlorure de zinc sert à former $\text{—}^{\oplus}\text{OHZnCl}$ qui est un bon nucléofuge. Le mécanisme de la réaction est le suivant :



Remarque : cette réaction, connue sous le nom de test de Lucas, permet de différencier les trois classes d'alcool, car elle est très rapide avec un alcool III et plus lente avec un alcool II.

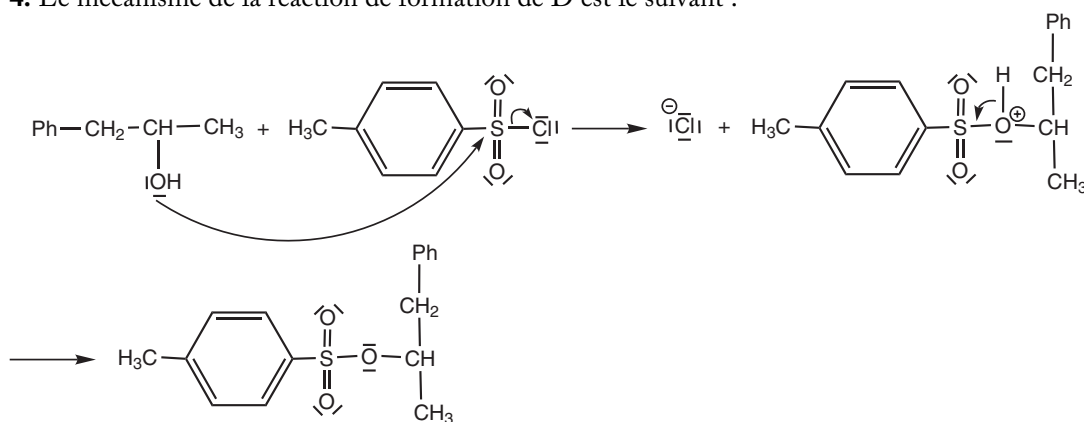
2. L'équation-bilan de la réaction permettant de transformer A en B est :



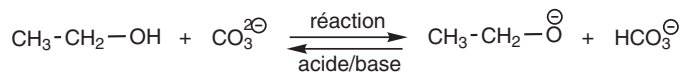
Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction, au cours de laquelle du dihydrogène est libéré ; la réaction est donc totale.

3. Il s'agit d'une $\text{S}_{\text{N}}2$, dite synthèse de Williamson, entre un alcoolate et un halogénoalcane.

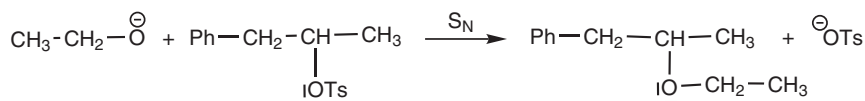
4. Le mécanisme de la réaction de formation de D est le suivant :



5. Le carbonate de dipotassium permet de former l'alcoolate selon la réaction :



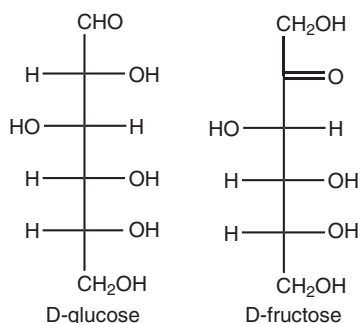
Puis l'alcoolate réagit avec D selon une S_{N} :



6. Dans la réaction de passage de A à C_1 , la réaction ne se produit pas sur l'atome de carbone asymétrique. Cet atome garde donc la même configuration tout au long des différentes réactions.

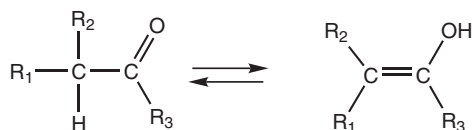
La réaction de passage de A à D ne modifie pas la configuration de l'atome de carbone asymétrique. C'est lors du passage de D à C_2 que la réaction a lieu sur l'atome de carbone asymétrique. Si cette réaction se produit selon une $\text{S}_{\text{N}}1$, on obtient le mélange racémique dont le pouvoir rotatoire est nul. Si la réaction se produit selon une $\text{S}_{\text{N}}2$, le produit C_2 doit avoir un pouvoir rotatoire identique ou de signe opposé à celui de C_1 . Or le pouvoir rotatoire de C_2 a une valeur intermédiaire. Il y a donc juxtaposition des mécanismes $\text{S}_{\text{N}}1$ et $\text{S}_{\text{N}}2$ et racémisation partielle du produit obtenu.

3 1. Les représentations de Fischer de ces deux sucres sont les suivantes :

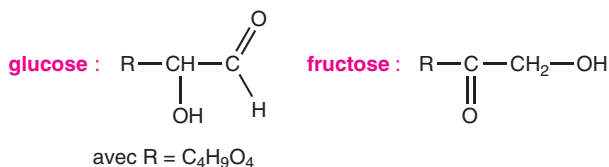


La lettre D signifie que la fonction —OH se trouvant sur l'avant dernier atome de carbone est à droite sur la représentation de Fischer.

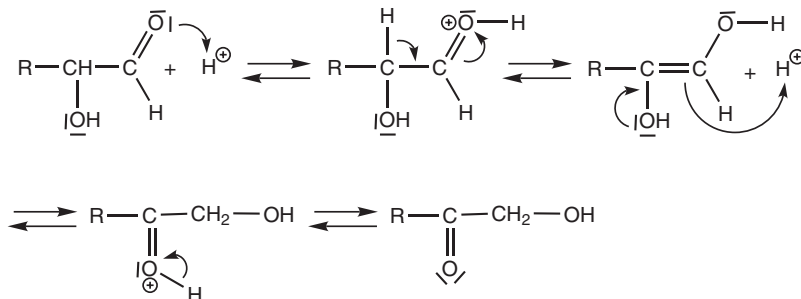
2. a. L'équilibre de tautomérie céto-énolique est :



b. Afin de décrire le mécanisme, on écrit le glucose et le fructose sous la forme simplifiée :



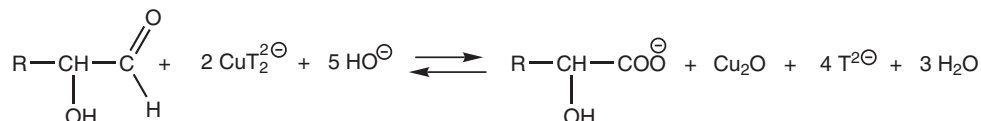
Le mécanisme est le suivant :



3. Le glucose possède une fonction aldéhyde qui a un caractère réducteur. Comme le fructose peut se transformer en glucose en milieu acide (selon la réaction de la question précédente), on lui attribue aussi le terme de sucre réducteur.

4. a. Les ions tartrate $^-\text{OOC} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COO}^-$ noté T^{2-} permettent de former le complexe CuT_2^{2-} de couleur bleu. Comme la réaction se produit en milieu basique, cela évite la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

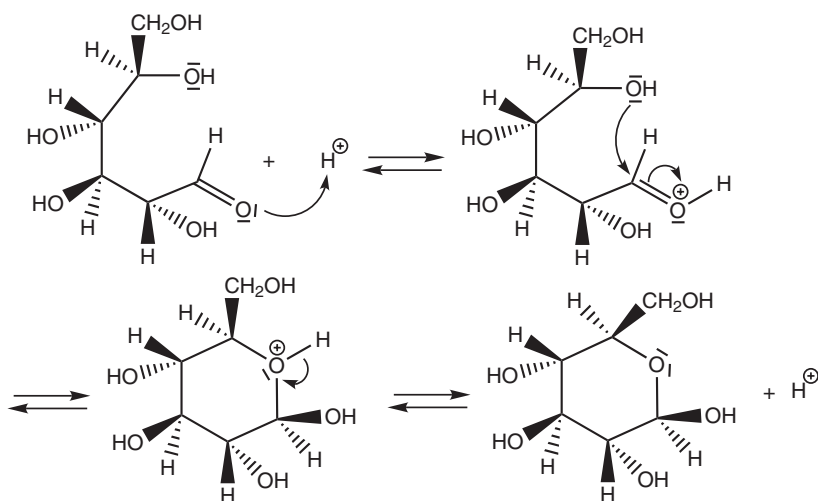
b. L'équation-bilan de la réaction avec le glucose est :



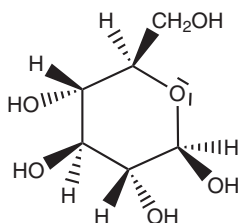
Il est nécessaire de chauffer pour que cette réaction se produise et on observe un précipité rouge brique de Cu_2O .

c. On introduit un volume connu de liqueur de Fehling titré dans un erlenmeyer placé au bain-marie pour maintenir une ébullition douce. On remplit une burette graduée avec l'échantillon de vin à tester et préalablement décoloré. On verse goutte à goutte l'échantillon de vin dans l'erlenmeyer. La disparition de la couleur bleu de la liqueur de Fehling correspond à l'équivalence.

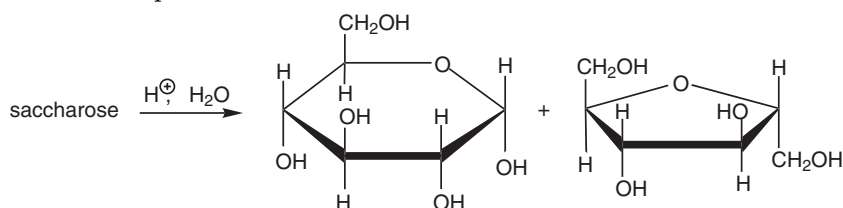
5. a. Le mécanisme de la réaction de transformation de la forme linéaire à la forme cyclique du saccharose est celui d'une réaction d'acétalisation intramoléculaire.



Comme la fonction carbonyle est plane, l'attaque du doublet de l'atome d'oxygène de la fonction —OH peut se faire des deux côtés du plan pour donner également :



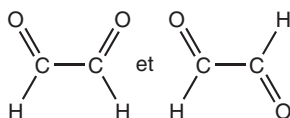
b. La réaction de séparation du saccharose en deux sucres s'écrit :



c. Comme le saccharose ajouté s'hydrolyse en deux sucres qui peuvent être transformés en éthanol ; la chaptalisation permet d'augmenter la teneur en alcool du vin.

4 1. La formule semi-développée du glyoxal est : $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}$

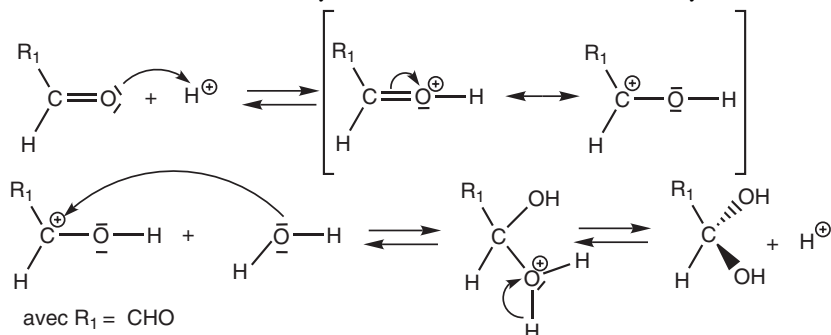
Les deux conformations planes possibles sont :



La conformation la plus stable est celle où les atomes d'oxygène sont le plus éloignés, cela correspond à la deuxième forme.

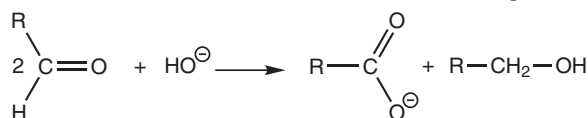
2. a. La formule semi-développée de l'hydrate de glyoxal est : $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$

b. Le mécanisme de la réaction d'hydratation sur une fonction aldéhyde est le suivant :



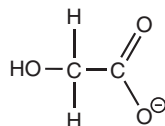
Il se produit, en même temps, une réaction identique sur l'autre fonction aldéhyde pour obtenir l'hydrate de glyoxal.

3. a. L'équation-bilan de la réaction de Cannizzaro dans le cas général est :

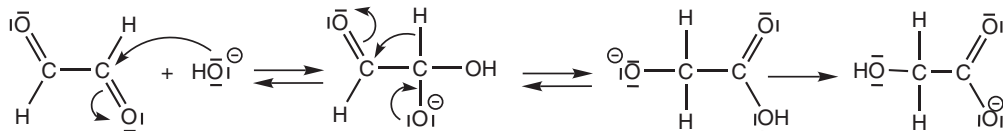


C'est une réaction d'oxydoréduction et plus précisément une réaction de dismutation.

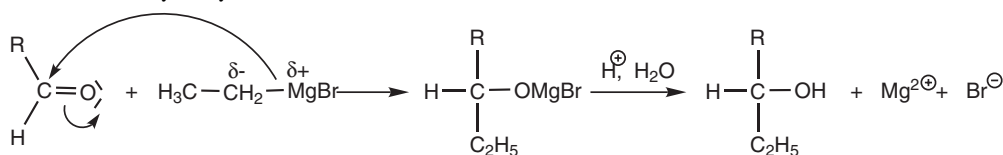
b. La formule développée du produit obtenu est :



Le mécanisme de la réaction est le suivant :

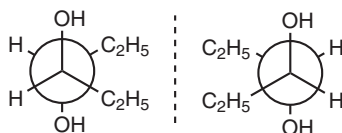


4. a. Le mécanisme de la réaction entre un aldéhyde et le bromure d'éthylmagnésium, suivie d'une hydrolyse acide est le suivant :

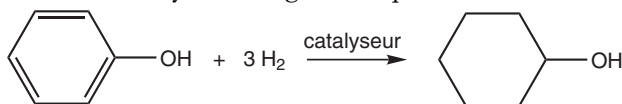


b. Le produit obtenu a pour formule : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$

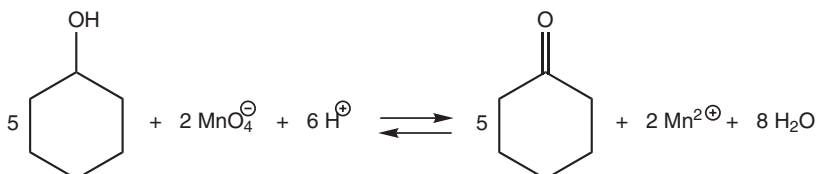
Comme le produit possède deux atomes de carbone asymétrique, il peut y avoir 4 stéréoisomères. Mais il y a un plan de symétrie, donc le diol est obtenu sous forme de 3 stéréoisomères. Le composé méso n'est pas dédoublable en deux inverses optiques. Les deux énantiomères en projection de Newman sont :



5 1. L'étape (1) correspond à une réaction d'hydrogénation. Cette réaction se fait en présence d'un catalyseur solide (Ni, Pt), à des température et pression élevées. Le mécanisme est celui d'une catalyse hétérogène. L'équation-bilan de la réaction est :

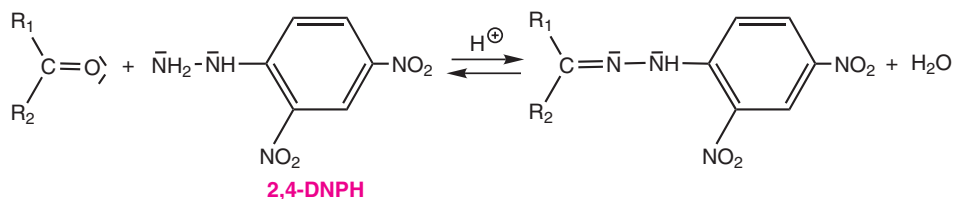


2. La réaction de l'étape (2) est une réaction d'oxydoréduction qui peut se faire avec KMnO_4 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu acide. Avec le permanganate, l'équation-bilan est :

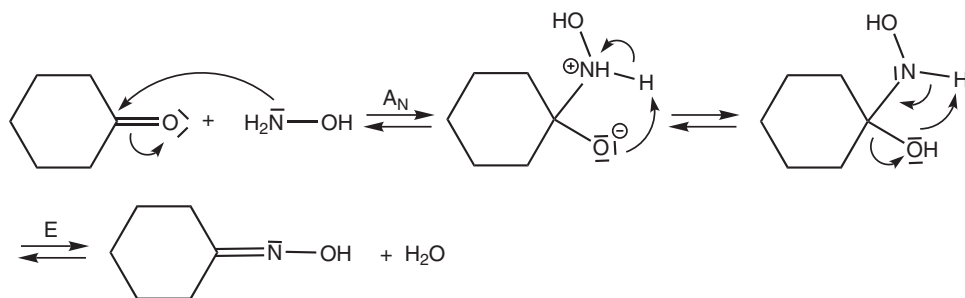


3. La présence d'une fonction carbonyle est mise en évidence par le test à la 2,4-DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine). Ce test réalisé, à partir d'un aldéhyde ou d'une cétone, en

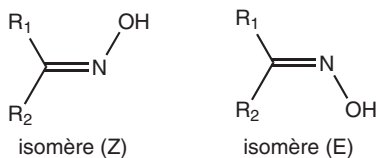
milieu acide, donne un précipité jaune de 2,4-dinitrophénylhydrazone selon l'équation-bilan :



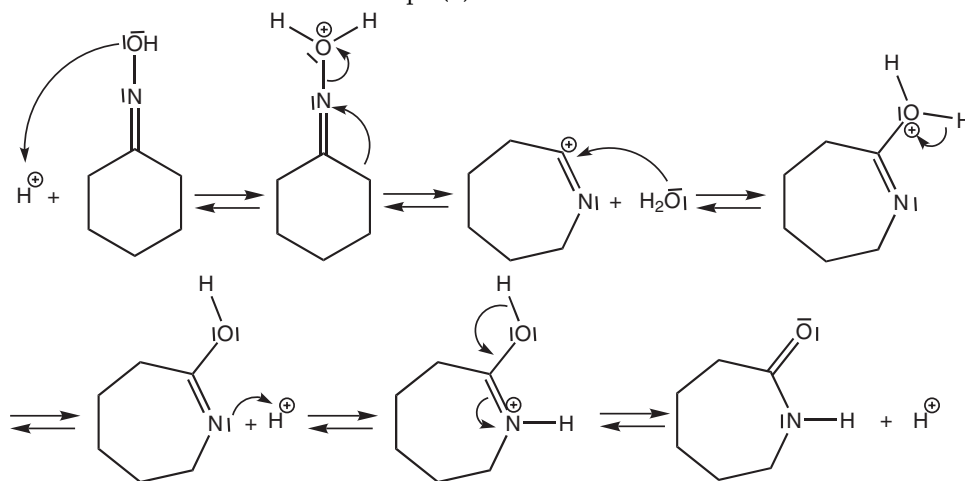
4. En considérant les données expérimentales de l'énoncé et la formule du produit obtenu, on peut proposer un mécanisme réactionnel en deux étapes (A_N et E) :



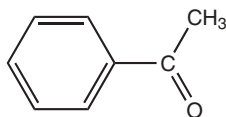
5. Les stéréoisomères de l'oxime sont des diastéréoisomères Z et E (en supposant $R_1 > R_2$) :



6. Le mécanisme réactionnel de l'étape (4) est le suivant :



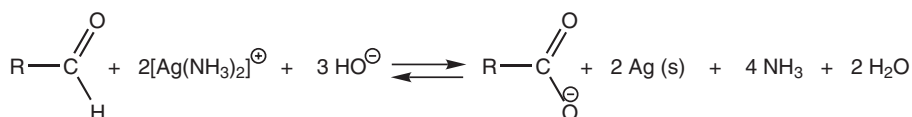
6 1. A est l'acétophénone de formule :



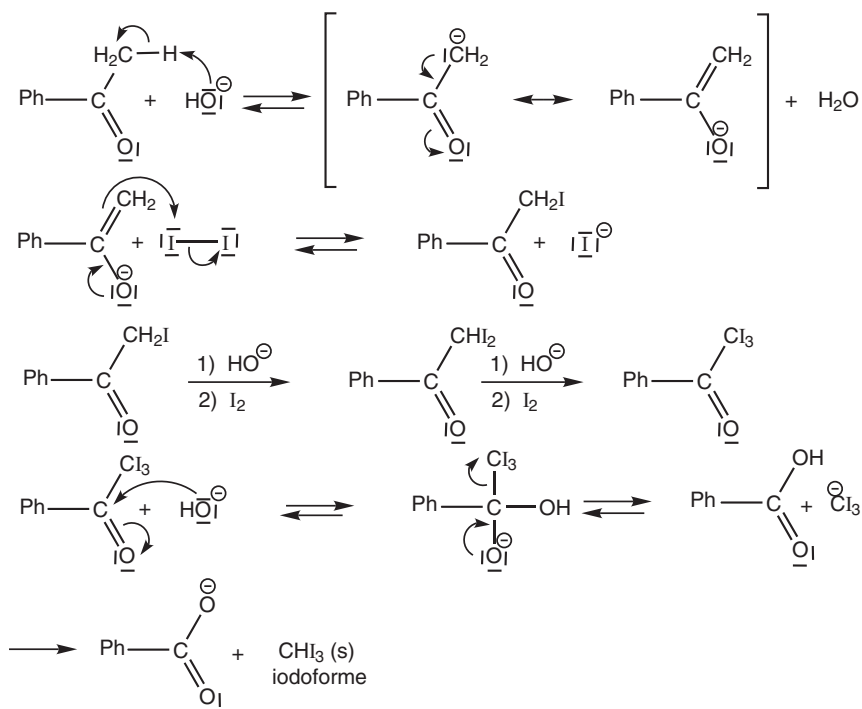
a. Le test à la 2,4-dinitrophénylhydrazine est caractéristique de la fonction carbonyle. Le test avec le réactif de Tollens permet de différencier les aldéhydes et les cétones, puisqu'il n'est positif (apparition d'un miroir d'argent) qu'avec les aldéhydes. Comme l'acétophénone est une cétone, il est normal que le test soit négatif.

La réaction avec le diiode fait apparaître un précipité jaune d'iodoforme quand il y a un groupe $-\text{CH}_3$ en α de la fonction carbonyle, ce qui est le cas pour l'acétophénone.

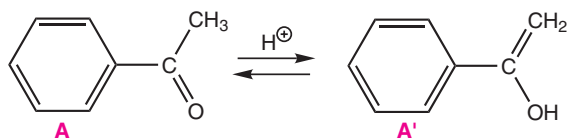
b. L'équation-bilan de la réaction d'un aldéhyde avec le réactif de Tollens est :



c. Le mécanisme de la réaction avec le diiode en milieu basique est le suivant :

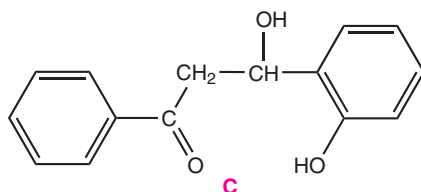


2. Lorsqu'on place l'acétophénone en milieu acide, il s'établit l'équilibre de tautomérie céto-énolique :



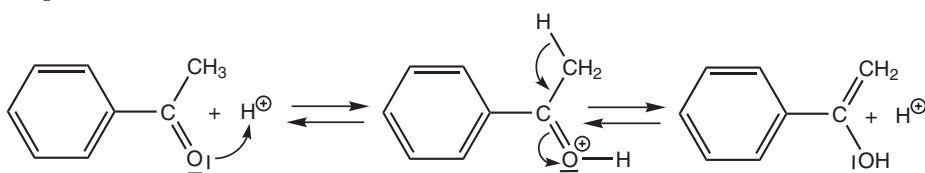
A' est un émol : 1-phényléthénol.

3. Le produit C obtenu a pour formule :

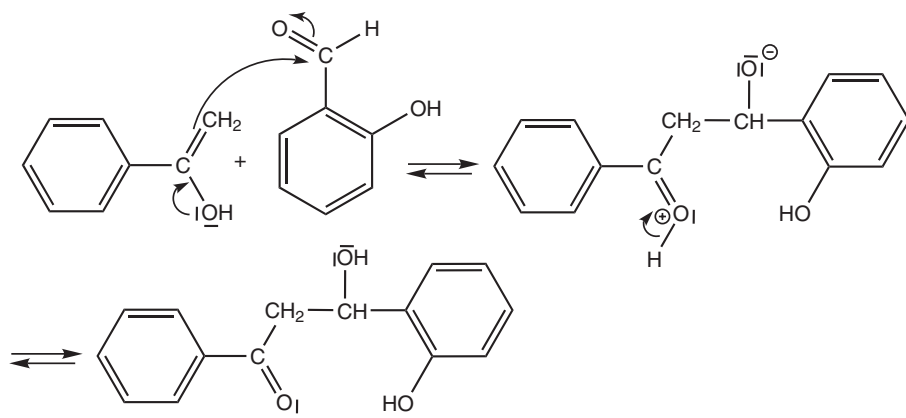


Il s'agit de la réaction d'aldolisation dont le mécanisme comprend plusieurs étapes.

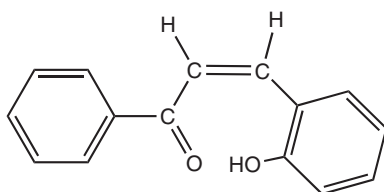
1^{re} étape : formation de l'énol



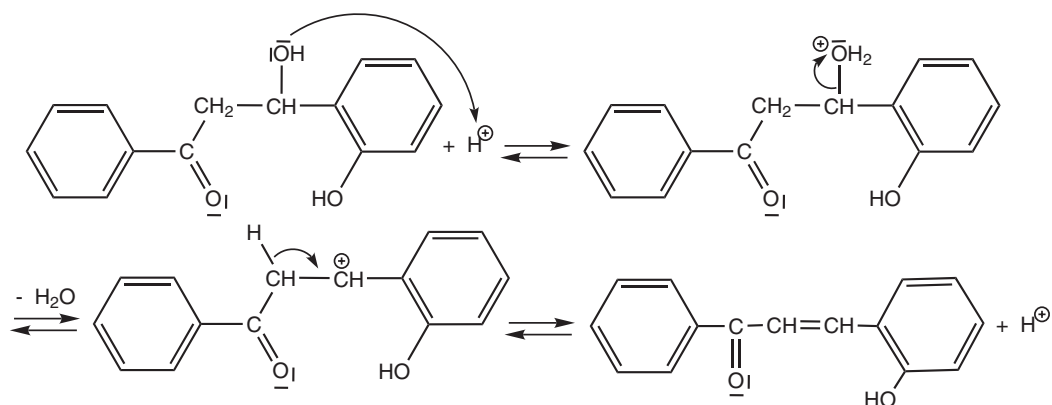
2^e étape : attaque de l'énol sur l'aldéhyde



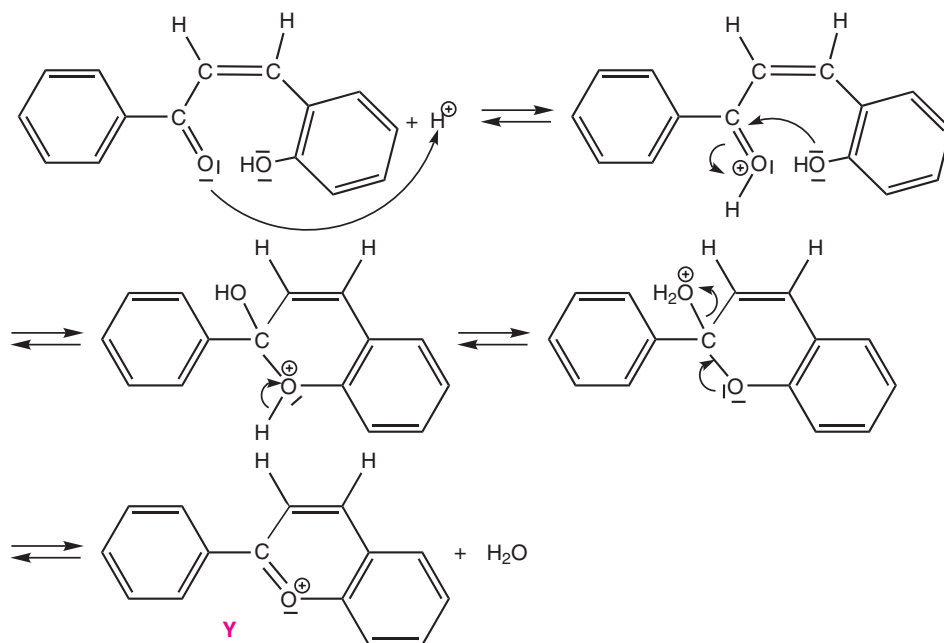
4. a. La formule de D est :



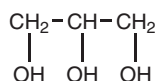
b. Le mécanisme de la réaction est celui d'une élimination monomoléculaire E1 :



5. Le mécanisme de la formation de Y est le suivant :

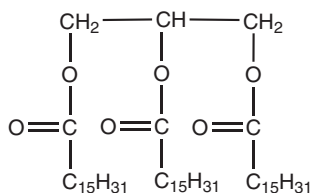


7 1. Le glycérol de formule :



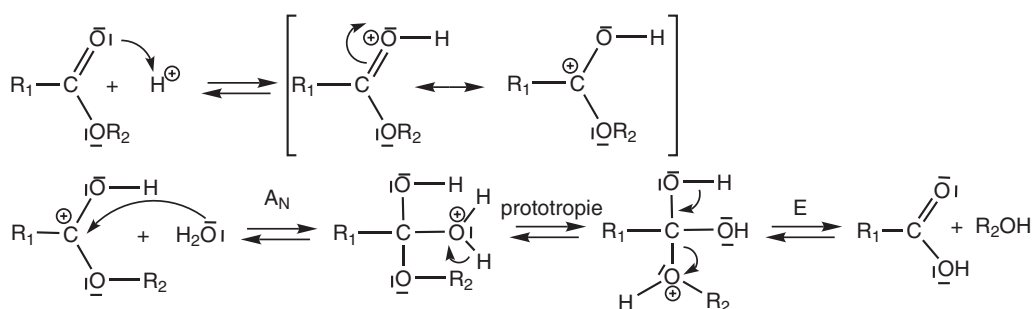
contient deux fonctions alcool primaire et une fonction alcool secondaire.

La palmitine de formule :

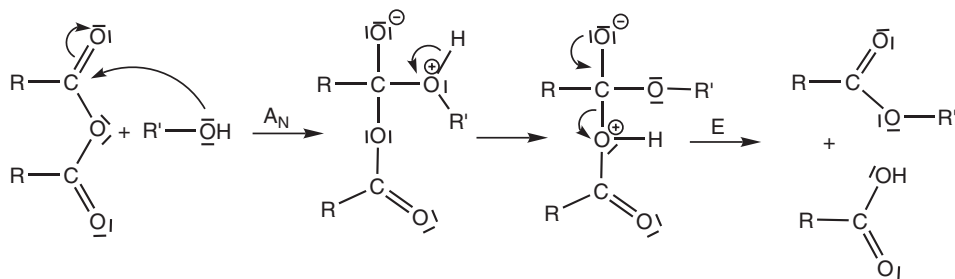


contient trois fonctions ester.

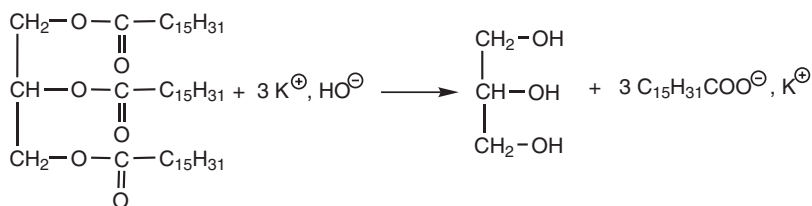
2. Il s'agit de la réaction inverse de la réaction d'estérification. Le mécanisme est le suivant :



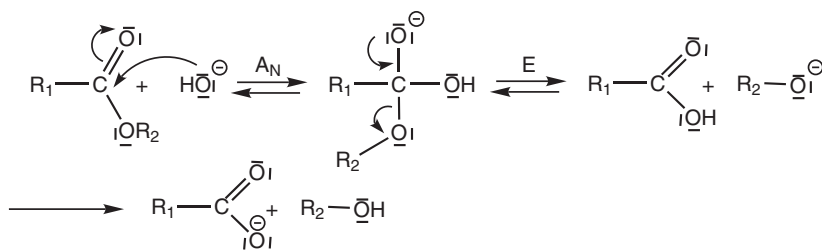
3. Il est possible de synthétiser un ester à partir d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide. Le mécanisme de la réaction faite à partir de d'un anhydride d'acide est le suivant :



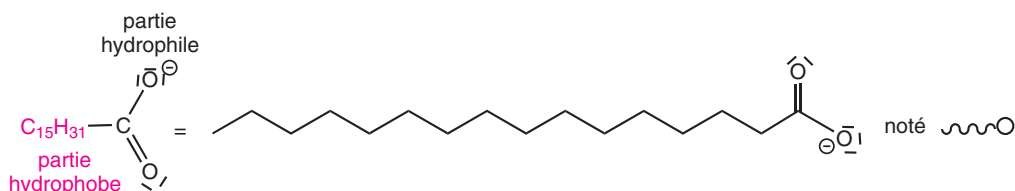
4. L'équation-bilan de la palmitine avec la potasse est la suivante :



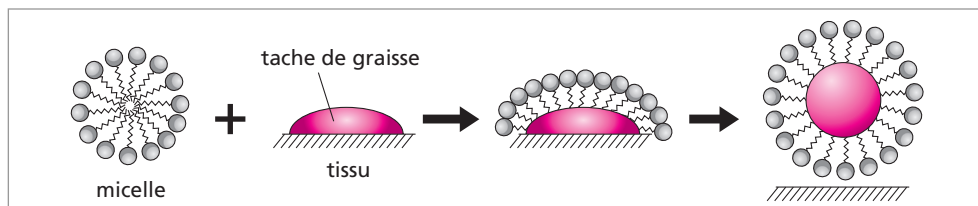
Son mécanisme est celui de la réaction de saponification :



5. La réaction d'un acide gras avec la potasse donne un carboxylate de potassium qui est appelé savon mou. Cet ion carboxylate est un composé amphiphile :



Dans l'eau, le savon forme des micelles dans lesquelles les taches de graisse d'un tissu peuvent être emprisonnées. Le processus de détergence est :



Les micelles contenant les taches de graisse sont éliminées avec les eaux de lavage.

6.a. Le corps gras n'est pas soluble dans l'eau pure, en revanche il est possible de le solubiliser dans un mélange d'alcool et d'éther.

b. À l'équivalence, le nombre de mole de potasse versé est égal au nombre de mole d'acide libre.

$$n_{\text{HO}^-} = n_{\text{acide libre}} = 1,21 \cdot 10^{-2} \times 12 \cdot 10^{-3} = 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$\text{Dans 1 g de corps gras, } n_{\text{acide libre}} = 1,45 \cdot 10^{-4} / 0,402 = 3,61 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$\text{Comme } n_{\text{acide libre}} = n_1 + n_2, \text{ on a } n_1 + n_2 = 3,61 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$\text{L'indice d'acide de ce corps gras est } I_a = 3,61 \cdot 10^{-4} \times 56 = 20,22 \text{ mg.}$$

7.a. Les schémas du montage à reflux et du montage de distillation sont donnés dans le chapitre sur les techniques de purification (chapitre 19). Dans l'énoncé, c'est le chauffage à reflux qui a été utilisé.

b. Le dosage du contenu du ballon n°1 permet de connaître la quantité de potasse initialement introduite. Le dosage du contenu du ballon n°2 permet de déterminer la quantité de potasse restant après réaction de saponification. La quantité de potasse qui a réagi sur le corps gras est :

$$\begin{aligned} n_{\text{KOH ayant réagi}} &= n_{\text{KOH ballon1}} - n_{\text{KOH ballon2}} \\ &= (20,2 \times 0,198 \cdot 10^{-3}) - (13 \times 0,198 \cdot 10^{-3}) = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

Pour 1 g de corps gras, $n_{\text{KOH ayant réagi}} = 1,43 \cdot 10^{-3} / 0,395 = 3,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

c. L'indice de saponification du corps gras est égal à $I_s = 3,61 \cdot 10^{-3} \times 56 = 202,11 \text{ mg}$

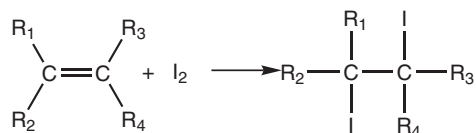
d. On peut déduire l'indice d'ester $I_e = I_s - I_a = 202,11 - 20,22 = 181,89 \text{ mg}$

Dans 1 g de corps gras,

$$n_{\text{ester}} = n_3 + n_4 = n_{\text{HO}^\ominus} / 3 = (3,61 \cdot 10^{-3} - 3,61 \cdot 10^{-4}) / 3 = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Donc $n_3 + n_4 = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

8.a. Il s'agit de la réaction d'addition électrophile entre une double liaison carbone-carbone et le diiode. L'équation-bilan, dans le cas général, est :



b. L'indice d'iode $I_{I_2} = n_{I_2} \cdot (126,9 \times 2) \times 100 = 21,44$

Donc $n_{I_2} = 8,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Le diiode se fixe sur l'acide oléique (n_2) et sur l'oléine (n_4) qui contient trois insaturations, donc $n_{I_2} = n_2 + 3n_4 = 8,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

9.a. Pour calculer les différentes valeurs de n_1 , n_2 , n_3 et n_4 , on utilise les relations :

$$n_1 + n_2 = 3,61 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_3 + n_4 = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_2 + 3n_4 = 8,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_3 = 3n_4$$

On trouve pour 1 g de corps gras :

$$n_4 = 2,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_3 = 8,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_2 = 3,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_1 = 3,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

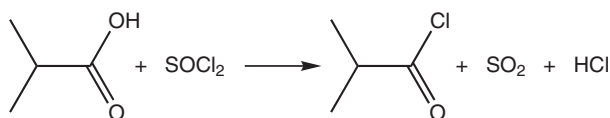
b. Pour 1 g de corps gras, la masse d'acide présente est :

$$m_{\text{acide}} = (n_1 \cdot M_1) + (n_2 \cdot M_2) = (3,26 \cdot 10^{-4} \times 256) + (3,50 \cdot 10^{-5} \times 282) = 9,33 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

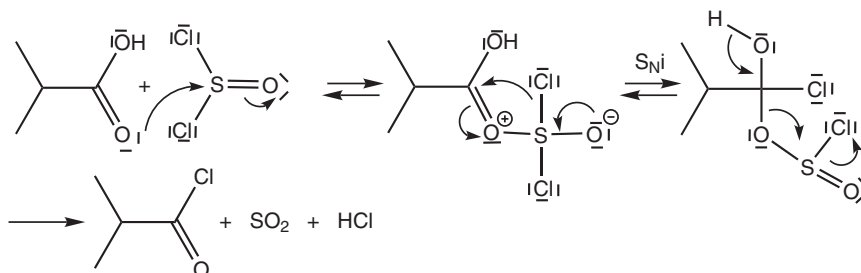
Le pourcentage d'acide est égal à $9,33 \cdot 10^{-2} \times 100 / 1 = 9,3 \%$.

« Pour qu'une huile soit consommable, on admet que la teneur en acide libre ne doit pas dépasser 1 % en masse. » Or l'huile étudiée contient 9,3 % d'acide, elle n'est donc pas consommable.

8 1. Il est possible de synthétiser le chlorure de l'acide méthylpropanoïque en faisant réagir un agent chlorurant (SOCl_2 ou PCl_5) sur l'acide méthylpropanoïque. Dans le cas de SOCl_2 , l'équation-bilan de la réaction est :

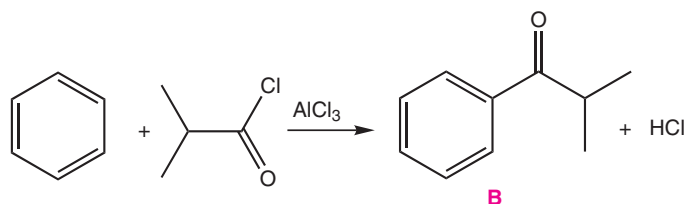


Cette réaction s'effectue selon le mécanisme :



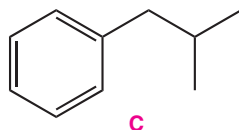
avec S_{Ni} = substitution nucléophile interne.

2. L'équation-bilan de la réaction de S_{E} donnant B est :



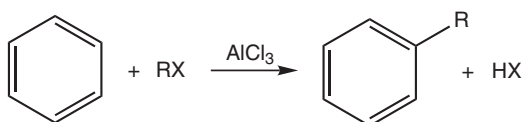
Comme AlCl_3 se complexe avec la cétone formée, il faut plus d'un équivalent de AlCl_3 et le composé B est obtenu après une hydrolyse acide.

3.a. Le composé C est le 2-méthyl-1-phénylpropane de formule :

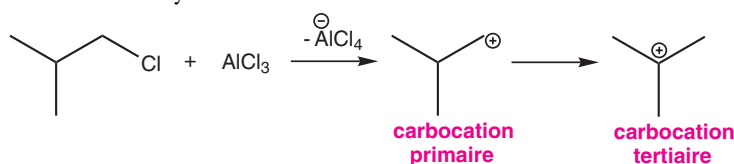


Le composé C est obtenu par la réaction de Clemmensen.

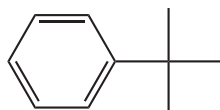
b. La réaction de S_{E} entre un halogénoalcane et le benzène est effectivement possible. Son équation-bilan est :



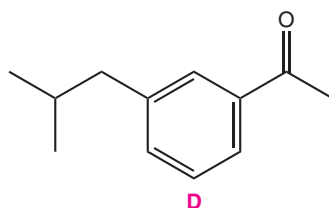
Mais si cette réaction est effectuée à partir du 1-chloro-2-méthylpropane, l'entité électrophile formé qui est un carbocation primaire se réarrange en carbocation tertiaire, plus stable, par un transfert d'hydruire.



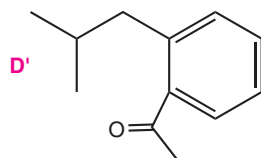
On obtiendrait donc le composé :



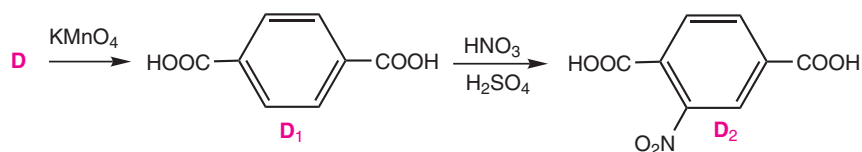
4.a. La réaction de S_E du chlorure d'acétyl sur C peut donner un produit de substitution en ortho et para. Pour des raisons d'encombrement stérique, le produit majoritaire est probablement l'isomère para noté D de formule :



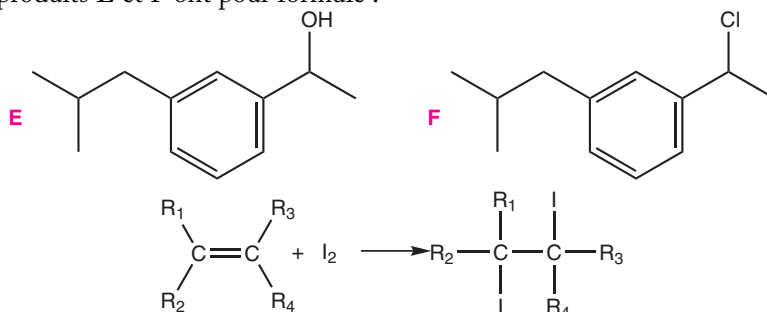
b. Le produit D' est l'isomère ortho :



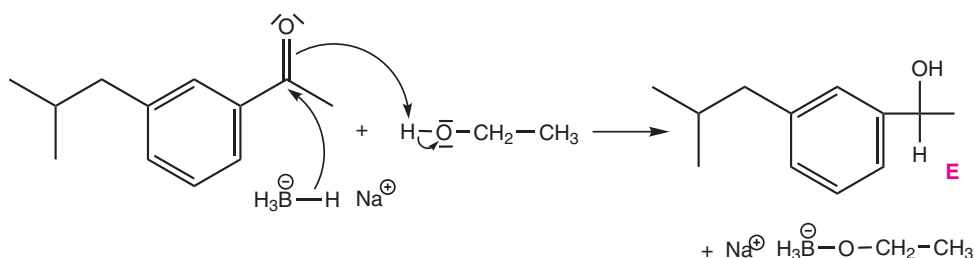
c. Les formules de D₁ et D₂ sont les suivantes :



5.a. Les produits E et F ont pour formule :

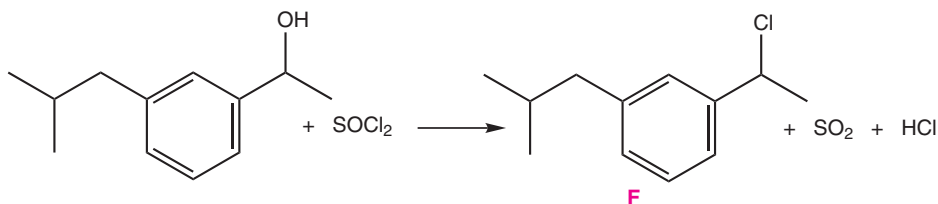


b. Le mécanisme de la réaction de réduction est le suivant :

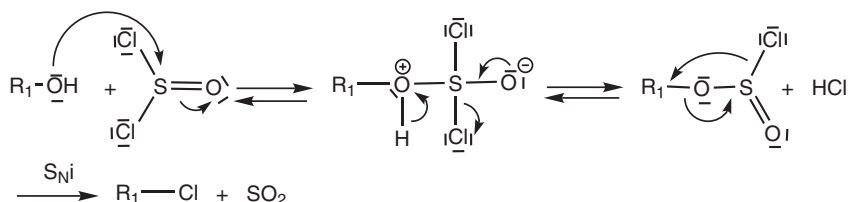


c. Les deux hydrures NaBH_4 et LiAlH_4 réduisent les cétones et les aldéhydes en alcool. Mais NaBH_4 est un réducteur doux, tandis que LiAlH_4 est un réducteur fort qui réagit violemment avec l'eau et qui réduit aussi toutes les fonctions dérivées des acides carboxyliques.

d. L'équation-bilan de la réaction de passage de E à F est :

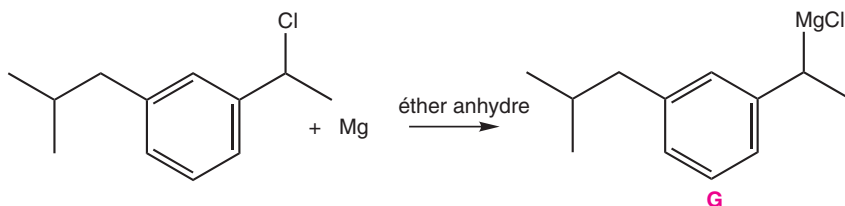


On note $\text{E} = \text{R}_1\text{-OH}$. Le mécanisme de la réaction est :

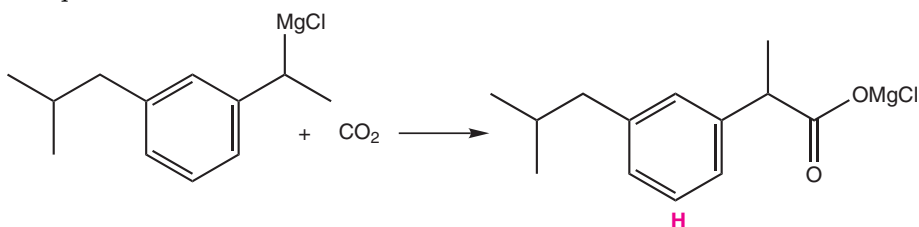


Lors de la réaction de réduction, l'hydrure peut attaquer de chaque côté du plan de la fonction carbonyle. Le composé E est obtenu en mélange racémique. Comme, la réaction de passage de E à F se fait selon une S_{Ni} , le composé F a la même configuration absolue que le composé E. Le produit F est donc obtenu en mélange racémique, il ne possède pas d'activité optique.

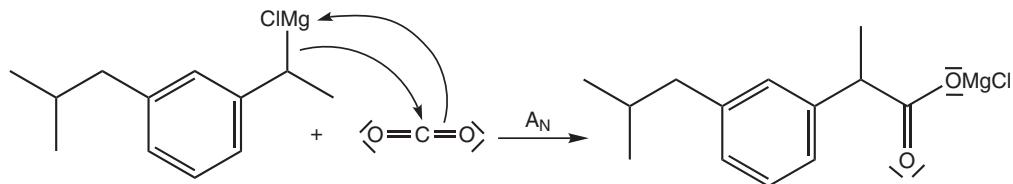
6. L'équation-bilan de la réaction est :



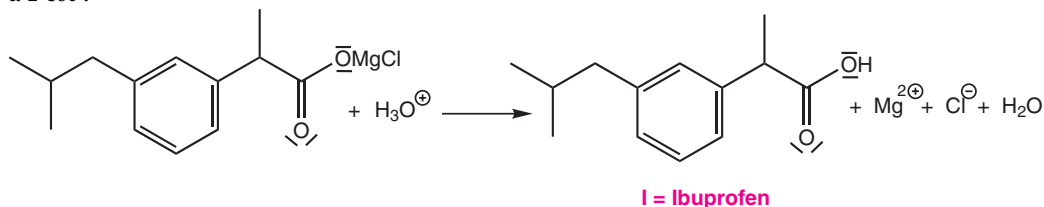
7.a. L'équation-bilan de la réaction est :



b. Le schéma réactionnel est :



8.a. Il s'agit d'une réaction d'hydrolyse. L'équation-bilan de la réaction de passage de H à I est :



b. Les deux phases non miscibles sont la phase étherée (solvant 1) et la phase aqueuse (solvant 2). I se trouve dans la phase étherée. Les deux phases sont séparées par décantation dans une ampoule à décanter.

c. Il s'agit d'une distillation simple sous pression réduite (voir chapitre sur les techniques de purification). Cela permet d'extraire l'éther pour récupérer I seul.

d. Pour faire passer I dans la phase aqueuse, il faudrait ajouter de la soude afin de transformer la fonction acide carboxylique en ion carboxylate. Après séparation des deux phases par décantation, l'acidification de la phase aqueuse permettrait de faire précipiter le composé I sous sa forme acide. Il suffirait ensuite de filtrer la solution pour récupérer I sous forme solide.

e. Le produit I doit être soluble à chaud et insoluble à froid dans le solvant 3.

f. Pour effectuer une recristallisation, on solubilise I à chaud dans le minimum de solvant 3, en utilisant un montage à reflux. On filtre à chaud sur bûchner ou verre fritté pour éliminer les impuretés insolubles à chaud. On laisse refroidir le filtrat pour que I recristallise. Puis on filtre sur bûchner ou verre fritté pour récupérer le solide I.

Les schémas du montage à reflux et de la filtration sont dans le chapitre sur les techniques de purification.

Les composés azotés

Les composés azotés regroupent les molécules organiques portant un atome d'azote : les amines, les amides et les nitriles. Les amines jouent le rôle de base dans les réactions acido-basiques en solution aqueuse et ont un rôle de nucléophile pour les réactions de S_N et A_N (avec les halogénoalcanes, acides carboxyliques et dérivés, aldéhyde et cétone, cation nitrosonium,...). Avec les amines I et II, il est possible de former des ions amidure grâce à la rupture de la liaison N-H. Les amides, sont les composés les moins réactifs parmi les dérivés des acides carboxyliques ; pour cette raison ils sont surtout hydrolysés ou réduits. Les protéines contiennent la fonction amide secondaire ou liaison peptidique ; elles peuvent donc être hydrolysées d'une façon comparable à celle des amides. Par contre, la synthèse peptidique met en jeu une suite de réactions de protection/déprotection particulière. Les nitriles, peu réactifs, peuvent être hydrolysés ou réduits.

1. Les amines	639
1.1. Structure et propriétés physiques des amines	639
1.2. Réactivité des amines	640
1.3. Propriétés acido-basiques des amines	640
1.4. Alkylation et élimination d'Hofmann	641
1.5. Acylation	643
1.6. Réaction sur les dérivés carbonylés	644
1.7. Sulfonation	645
1.8. Action de l'acide nitreux	645
2. Les amides	648
2.1. Structure des amides	648
2.2. Réactivité des amides	649
2.3. Réaction d'hydrolyse	649
2.4. Réduction	650
3. Les protéines	650
3.1. Structure des protéines	650
3.2. Hydrolyse des protéines	654
3.3. Synthèse peptidique	654
3.4. Liaison disulfure	657

4. Les nitriles	658
4.1. Structure des nitriles	658
4.2. Réactivité des nitriles	658
4.3. Réaction d'hydrolyse	659
4.4. Addition d'organomagnésiens	659
4.5. Réduction	660

1. LES AMINES

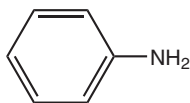
1.1. Structure et propriétés physiques des amines

Les amines sont des composés dérivés de l'ammoniac, obtenus en substituant un ou plusieurs atomes d'hydrogène par un ou plusieurs groupes hydrocarbonés. Il existe trois classes d'amines, définies par rapport au degré de substitution de l'atome d'azote.

- Amine primaire (noté amine I) : $R-NH_2$
- Amine secondaire (noté amine II) :
$$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ NH \\ | \\ R_2 \end{array}$$
- Amine tertiaire (noté amine III) :
$$\begin{array}{c} R_1 \quad R_3 \\ \diagdown \quad / \\ N \\ | \\ R_2 \end{array}$$

Les groupes R sont soit des groupes alkyles, soit des cycles aromatiques.

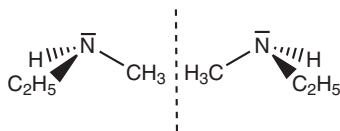
Exemple : l'aniline



L'état d'hybridation de l'atome d'azote est sp^3 . La longueur de la liaison C—N de type σ est 1,47 Å et l'angle $\widehat{CNC} < 109^\circ 28'$.

La répartition autour de l'atome d'azote, des trois doublets des liaisons covalentes et du doublet libre présent sur l'atome d'azote, est, d'après la méthode V.S.E.P.R., tétragonale. Une amine tertiaire portant des groupes différents est chirale.

Exemple : pour la N-méthyléthylamine, l'azote est asymétrique.



Comme il y a **inversion** (ou interconversion) rapide de ses deux configurations, une amine tertiaire portant des groupes substituants différents ne présente pas d'activité optique.

Les constantes physiques (T_{eb} , T_f) des amines sont situées entre celles des alcanes et des alcools correspondants à la même chaîne carbonée. En raison de la possibilité de liaisons hydrogène pour les amines primaires et secondaires, les amines de faibles masses molaires sont solubles dans l'eau et dans les alcools. Les amines sont de bons solvants.

1.2. Réactivité des amines

La réactivité des amines dépend surtout de la présence du doublet libre de l'atome d'azote. Cet atome d'azote présente un caractère basique et nucléophile. Les amines jouent le rôle de réactif nucléophile dans les réactions de S_N et de A_N .

La polarisation de la liaison N—H (pour les amines primaires et secondaires) explique le caractère acide des amines, néanmoins plus faible que celui des alcools.

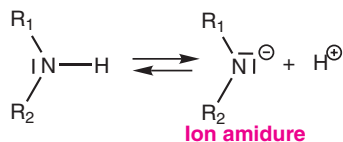
La rupture de la liaison C—N est très difficile, même après protonation de l'atome d'azote. Les amines sont de très mauvais nucléofuges.

1.3. Propriétés acido-basiques des amines

• Caractère acide de la liaison simple N—H

La liaison simple azote-hydrogène est faiblement polarisée. La polarité de cette liaison augmente quand l'atome d'azote porte des groupes substituants électroattracteurs, et, est diminuée lorsque l'atome d'azote porte des groupes substituants électrodonneurs. La mobilité de l'atome d'hydrogène des amines et de l'ammoniac, croît dans le sens : amines II < amines I < ammoniac.

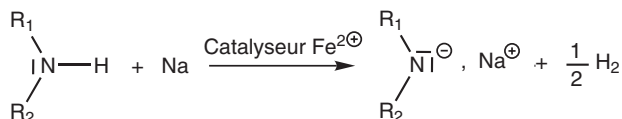
La rupture de la liaison N—H conduit à la formation d'un ion amidure selon l'équation-bilan :



Les amines sont des acides extrêmement faibles (pK_a voisin de 30), et ce caractère acide ne peut être mis en évidence que dans un solvant très basique.

Les ions amidures sont des bases très fortes et instables dans l'eau. Ils peuvent être formés :

– par réaction d'oxydoréduction avec le sodium

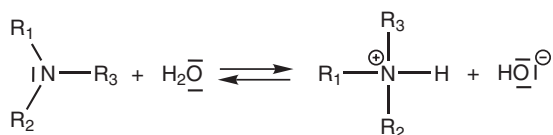


– par réaction acide-base avec un alkylithien

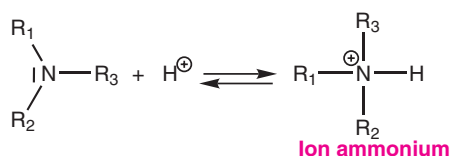


• Caractère basique des amines

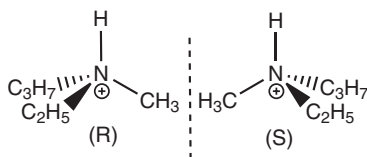
La basicité des amines est due au doublet libre de l'atome d'azote. Les amines sont des bases de Brønsted faibles dans l'eau (pK_a de l'acide conjugué de l'ordre de 10) :



avec R_1 , R_2 et $\text{R}_3 = \text{H}$ ou groupe alkyle. Le caractère basique des amines dépend des effets électroniques induits dans la molécule par les différents substituants : les groupes inductifs attracteurs diminuent la basicité, alors que les groupes donneurs l'augmentent. Les amines tertiaires devraient donc être les plus basiques. Or elles sont moins basiques que les amines primaires et secondaires. Cela est dû à l'encombrement stérique plus important autour de l'atome d'azote, dans les amines tertiaires, qui rend le doublet moins accessible. De plus, la solvation de l'acide conjugué formé est moins facile. L'acide conjugué d'une amine, formé par capture d'un proton par le doublet libre de l'atome d'azote, est un ion ammonium :



Un ion ammonium possédant quatre substituants différents est dédoublable en deux énantiomères (R et S) :



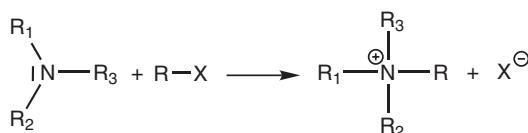
Les amines peuvent réagir avec des acides de Lewis pour former des complexes :



1.4. Alkylation et élimination d'Hofmann

• Alkylation (S_N)

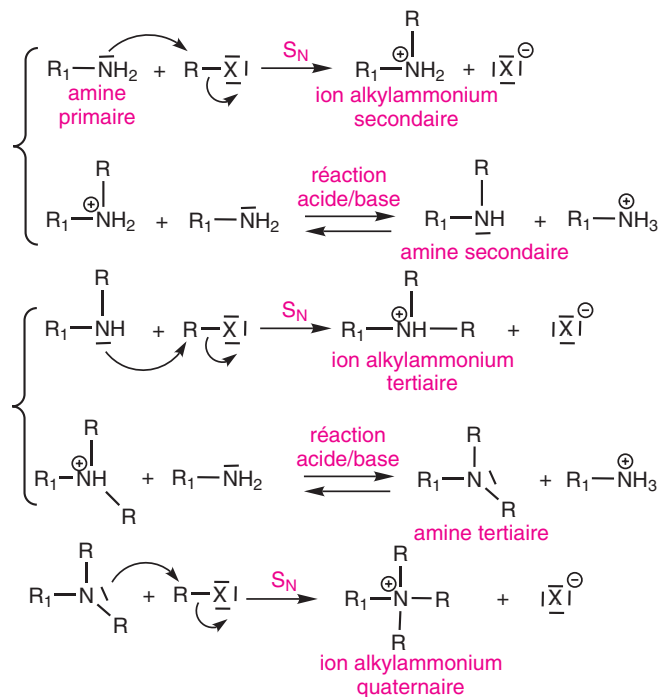
Lors de la réaction d'une amine avec un halogénoalcane, il y a formation d'une liaison carbone-azote. Cette réaction dite **alkylation d'Hofmann** a pour équation-bilan :



avec R_1 , R_2 et $\text{R}_3 = \text{H}$ ou groupe alkyle.

Dans le cas d'une amine tertiaire, le produit obtenu est un ion ammonium quaternaire. Pour les amines primaires et secondaires, le sel d'ammonium obtenu n'est pas stable. Il y

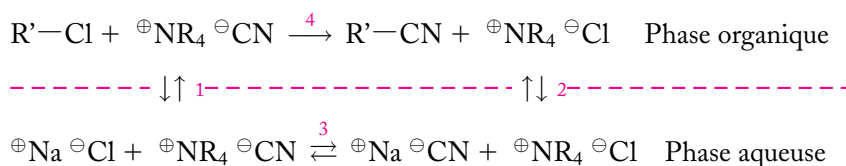
a déprotonation par réaction acide-base pour donner une amine qui peut à son tour réagir avec l'halogénoalcane. On obtient donc un mélange d'amines et d'ions ammonium. Dans le cas des amines primaires, la réaction est appelée **perméthylation** et son mécanisme correspond à une succession de substitutions nucléophiles et de réactions acide-base :



Exemple : l'halogénoalcane le plus utilisé est l'**iodométhane** car il permet selon la quantité d'iodométhane consommé, de déterminer la classe de l'amine de départ.

Pour déplacer les réactions acide-base dans le sens de la formation de l'amine substituée, il est possible d'utiliser un solvant basique comme la pyridine ou d'ajouter du carbonate de potassium.

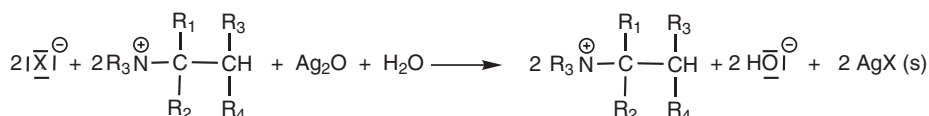
Les sels d'ammonium quaternaire peuvent subir une réaction d'élimination, dite élimination d'Hofmann, pour former un alcène ou peuvent être utilisés comme catalyseur de transfert de phase. En effet, ces composés amphiphiles sont solubles à la fois dans les solvants organiques et aqueux. Ils peuvent ainsi permettre le passage des ions d'une phase à l'autre. Par exemple :



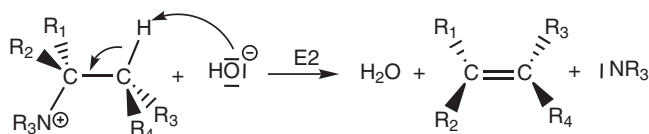
• Élimination d'Hofmann

La réaction d'élimination d'Hofmann correspond à une réaction d'élimination bimoléculaire E2. Cette réaction se produit avec les sels d'ammonium, porteurs d'au moins un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone en position β de l'atome d'azote.

Mécanisme : l'halogénure d'ammonium est d'abord traité par de l'oxyde d'argent en présence d'eau pour former un hydroxyde d'ammonium :



Lorsque l'hydroxyde d'ammonium est chauffé, il y a rupture de la liaison C—N selon le mécanisme :

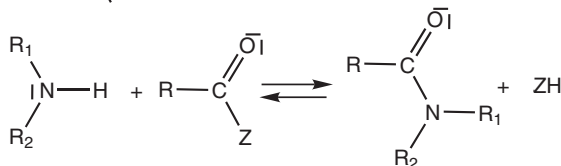


La réaction est **régiosélective**. S'il y a un atome d'hydrogène sur différents atomes de carbone en β de l'atome d'azote, on applique la **règle d'Hofmann**, c'est-à-dire qu'il se forme majoritairement l'alcène le moins substitué. Il y a attaque de l'atome d'hydrogène le plus accessible. L'alcène obtenu est dit **produit anti-Zaitsev**.

1.5. Acylation

La réaction d'acylation (valable que pour les amines I et II) consiste à fixer un groupe

acyle (ou alcanoyle) $\text{R}-\text{C}(=\text{O})$ sur une amine pour former un amide :



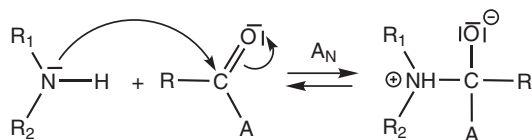
avec R_1 et $\text{R}_2 = \text{H}$ ou groupe alkyle, $\text{Z} = -\text{Cl}$, $-\text{OCOR}'$, $-\text{OR}'$ ou $-\text{OH}$

Il s'agit de faire réagir une amine primaire ou secondaire avec un acide carboxylique ou un de ses dérivés.

• Action des dérivés des acides carboxyliques

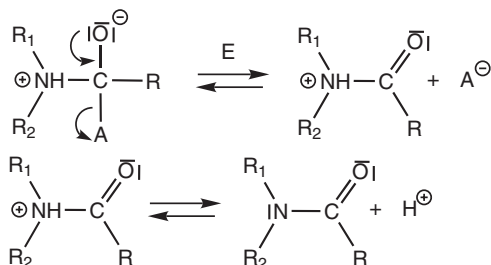
Lors de la réaction entre une amine et un chlorure d'acyle ou un anhydride d'acide, le mécanisme se produit en deux étapes.

1^{re} étape : réaction d'addition nucléophile



avec $A = -\text{Cl}, -\text{OCOR}'$

2^e étape : réaction d'élimination

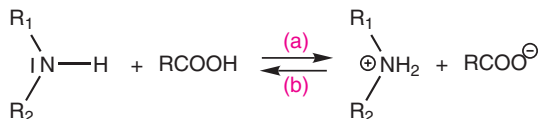


Le proton est capté soit par une base (pyridine, hydroxyde de sodium...) ajoutée au milieu réactionnel, soit par l'amine de départ (il est alors nécessaire d'utiliser 2 équivalents d'amine pour un équivalent du dérivé d'acide).

Avec les esters, la réaction se déroule selon le même mécanisme, mais elle est plus difficile et sa stœchiométrie est égale à 1:1.

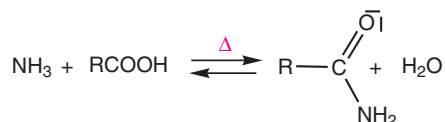
• Action des acides carboxyliques

Lors de la réaction entre une amine et un acide carboxylique, il se produit d'abord une réaction acide-base :



Le chauffage du milieu réactionnel favorise la réaction inverse (b) et la formation de l'amide se produit selon le mécanisme d' $A_N + E$ décrit dans le paragraphe précédent.

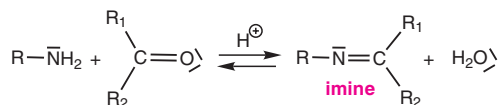
Cette réaction s'effectue avec un meilleur rendement si l'ammoniac est utilisé à la place de l'amine. On obtient alors un amide primaire :



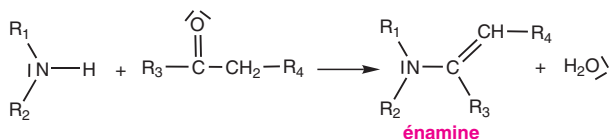
1.6. Réaction sur les dérivés carbonyles

Les amines primaires et secondaires peuvent s'additionner sur le groupe carbonyle pour former des imines $\text{C}=\text{N}$ ou des énamines $\text{C}=\text{C}-\text{N}$.

Pour les amines I : la réaction a déjà été étudiée dans le chapitre 15 sur les composés oxygénés. L'équation-bilan est rappelée ici :

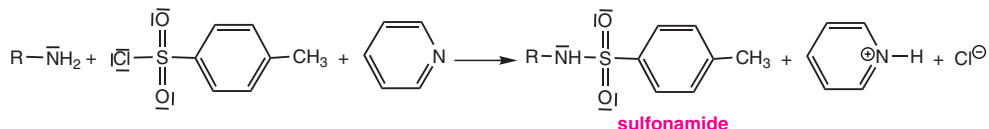


Pour les amines II : la réaction se produit avec les composés carbonylés contenant au moins un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone situé en α de la fonction carbonyle. L'équation-bilan de la réaction est la suivante :



1.7. Sulfonation

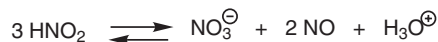
La réaction entre une amine primaire ou secondaire et le chlorure de p-toluènesulfonyl conduit à un sulfonamide selon l'équation-bilan :



Cette réaction est à la base du **test de Hinsberg** qui permet de distinguer les trois classes d'amines. Les sulfonamides d'amines I sont solubles dans les solutions basiques tandis que les sulfonamides d'amines II sont insolubles. Enfin, les amines III sont retrouvées intactes après le test de Hinsberg.

1.8. Action de l'acide nitreux

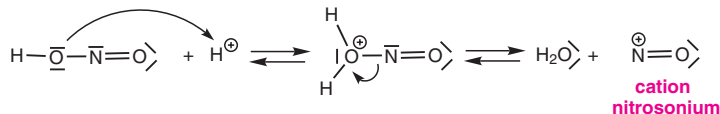
L'acide nitreux n'est pas stable thermodynamiquement, il se dismute en solution selon la réaction :



C'est pourquoi il est préparé *in situ* dans le milieu réactionnel. L'acide nitreux est obtenu, à 0 °C, par action de l'acide chlorhydrique sur le nitrite de sodium :



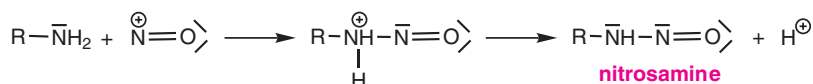
En milieu acide, l'acide nitreux est transformé en cation nitrosonium (ou nitrosyle) selon la réaction :



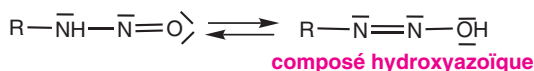
C'est ce cation qui réagit sur les amines et qui sert de test pour distinguer les trois classes d'amines. Pour les amines primaires aliphatiques, il y a un dégagement de diazote au cours de la réaction. Pour les amines secondaires, il apparaît une seconde phase. Pour les amines tertiaires, on n'observe rien de particulier.

Pour les amines I : réaction de diazotation. Le mécanisme de la réaction de diazotation se déroule en plusieurs étapes.

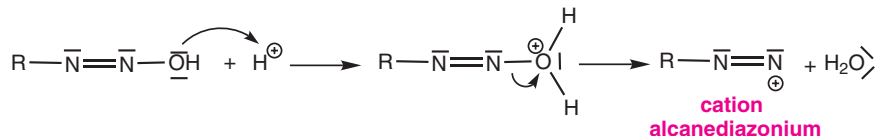
1^{re} étape : formation de la N-nitrosoamine, appelée aussi nitrosamine



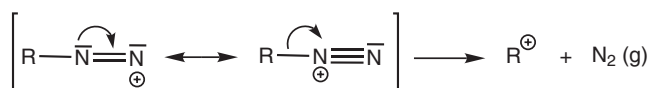
2^e étape : tautomérie de la N-nitrosamine



3^e étape : formation de l'ion diazonium



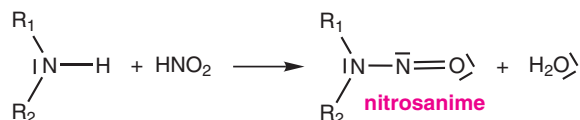
Si R est un groupe alkyle, le cation alcanediazonium est instable. Il se décompose pour donner du diazote et un carbocation :



Le carbocation peut réagir avec les nucléophiles présents dans le milieu réactionnel ou peut conduire à la formation d'un alcène. En présence d'eau, on obtient un alcool :

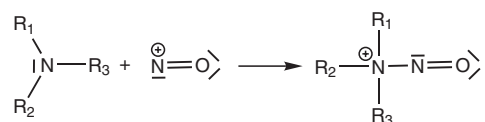


Pour les amines II : réaction de nitrosation. Lors de la réaction d'une amine secondaire avec l'acide nitreux, il y a formation de la N-nitrosamine selon l'équation-bilan :

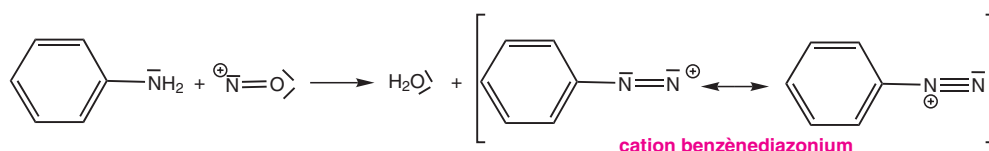


Dans ce cas, la N-nitrosamine formée est stable et apparaît sous forme d'une nouvelle phase, le plus souvent sous forme d'un liquide huileux jaunâtre.

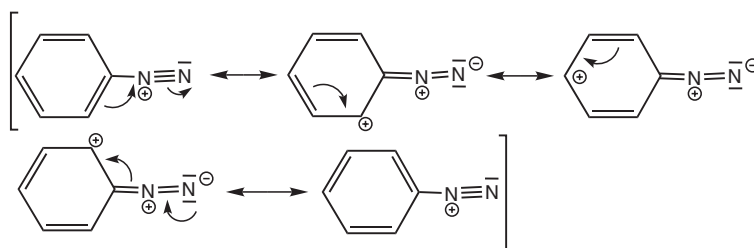
Pour les amines III : la réaction entre une amine tertiaire et le cation nitrosonium conduit à la formation d'un sel de N-nitrosoammonium selon la réaction :



Réactions à partir du cation arènediazonium : lorsque la réaction de diazotation est effectuée à partir d'une amine primaire aromatique, le cation arènediazonium formé est stable à 0 °C (il n'y a donc pas de dégagement de diazote). Par exemple dans le cas de la réaction à partir de l'aniline :

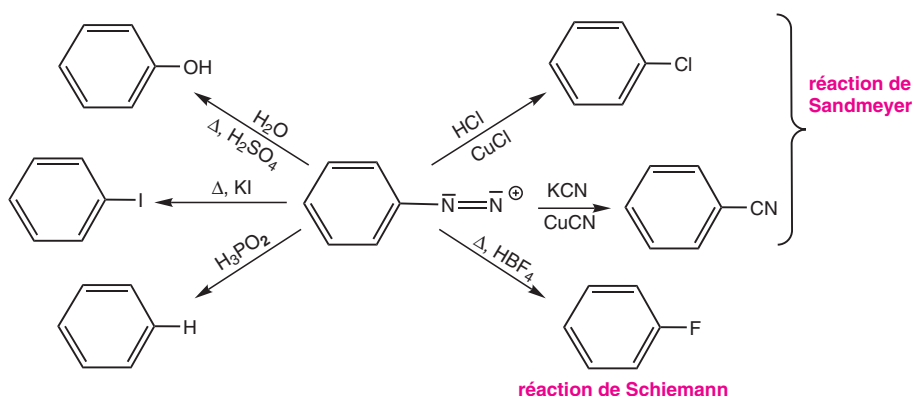


La stabilité du cation benzènediazonium est due à la conjugaison avec le cycle aromatique :

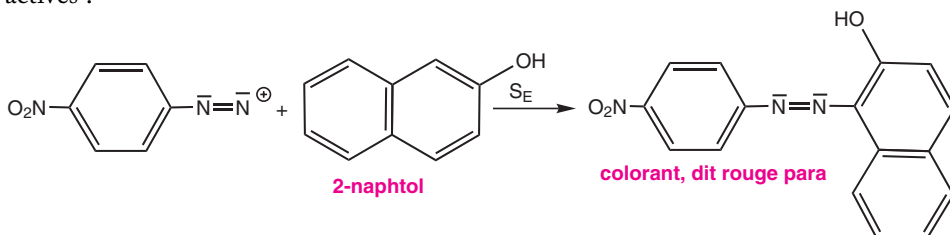


Le cation benzènediazonium peut ainsi être utilisé pour faire d'autres réactions :

– réactions avec perte de diazote, le groupe diazonium étant un très bon nucléofuge

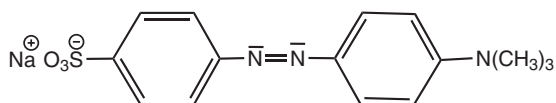


- réactions de couplage diazoïque (ou copulation). Bien que le cation arènediazonium soit un électrophile faible, à cause de la délocalisation de la charge positive sur le cycle aromatique, ce cation peut réaliser des réactions de S_E sur des cycles aromatiques activés :



En raison de la forte délocalisation électronique, le composé azoïque obtenu absorbe dans le domaine de longueurs d'onde du visible et est coloré. La couleur du produit dépend de la nature du groupe aryle, de ses substituants et/ou du pH. Certains composés azoïques sont utilisés comme colorants dans l'industrie textile ou comme indicateurs colorés acido-basiques.

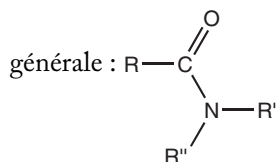
Exemple : l'hélianthine ($pK_a = 3,46$)



2. LES AMIDES

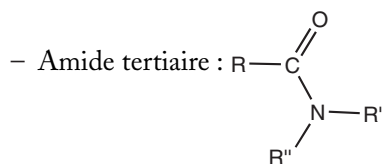
2.1. Structure des amides

Les amides sont des dérivés des amines et des acides carboxyliques et ont pour formule



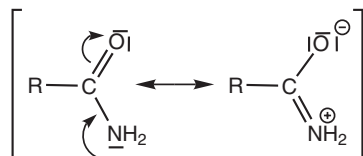
Comme pour les amines, on distingue trois classes d'amide selon le nombre de substituants fixés sur l'atome d'azote.

- Amide primaire : $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$
- Amide secondaire : $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ | \\ \text{NH}-\text{R}' \end{array}$



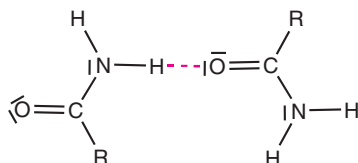
- avec R' et R'' = groupe alkyle.

La structure des amides dérive de celle des acides carboxyliques. Il y a délocalisation du doublet libre de l'atome d'azote avec le doublet π de la double liaison carbone-oxygène :

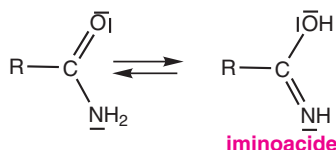


L'atome d'azote est moins électronégatif que l'atome d'oxygène, donc la délocalisation du doublet libre de l'atome d'azote est plus importante. À cause de cette délocalisation électronique, les amides sont beaucoup moins basiques que les amines.

Les amides primaires et secondaires forment des liaisons hydrogène intermoléculaires :



Il est possible d'écrire un équilibre de tautomérie pour les amides :



2.2. Réactivité des amides

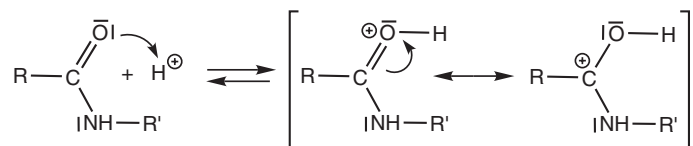
Les amides sont les moins réactifs des dérivés des acides carboxyliques. L'électrophilie du carbone fonctionnel décroît des amides primaires aux amides tertiaires. Les amides peuvent être hydrolysés ou réduits.

2.3. Réaction d'hydrolyse

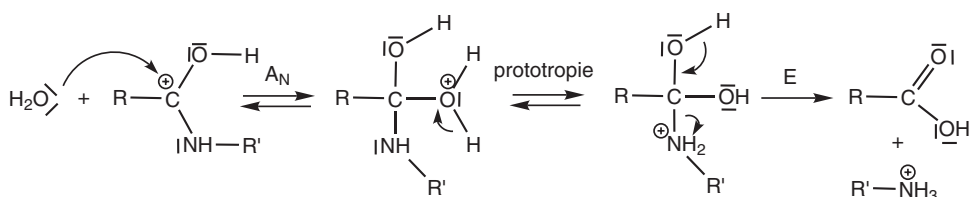
Comme pour les esters, la réaction d'hydrolyse des amides se produit en milieu acide ou basique. Mais elle nécessite des conditions expérimentales beaucoup plus dures : chauffage prolongé et acide ou base concentrés.

- **En milieu acide**, le mécanisme de la réaction se déroule en plusieurs étapes.

1^{re} étape : protonation de l'atome d'oxygène de l'amide

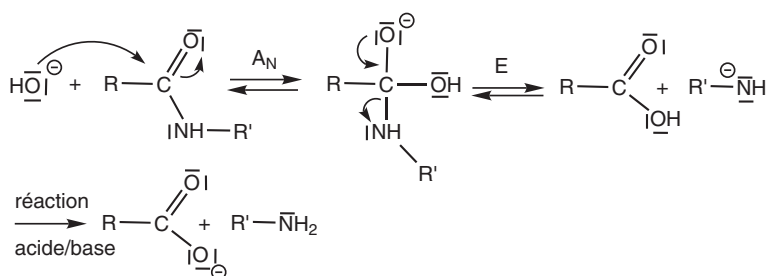


2^e étape : attaque du site électrophile par l'eau, puis réaction d'élimination



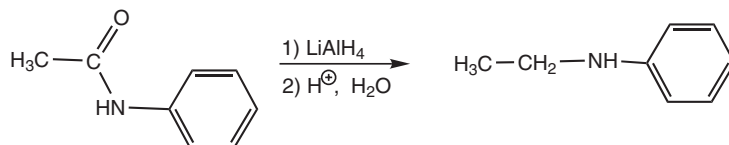
L'hydrolyse acide conduit à un ion ammonium qui est l'acide conjugué de l'amine.

- **En milieu basique**, l'ion hydroxyde est le réactif électrophile (comme pour la réaction de saponification) et le mécanisme est le suivant :



2.4. Réduction

La réduction des amides conduit à des amines et peut s'effectuer par action du tétrahydroaluminat de lithium (LiAlH_4) dans l'éther anhydre suivie d'une hydrolyse :



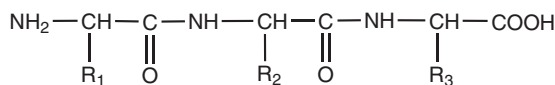
3. LES PROTÉINES

3.1. Structure des protéines

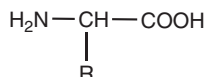
Les protéines ou polypeptides sont des macromolécules biologiques contenant des fonc-

tions amides secondaires, dites liaisons peptidiques : $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$

Exemple : un tripeptide s'écrit :



Les protéines sont formées à partir d'acides α -aminés qui possèdent à la fois une fonction acide carboxylique et une fonction amine primaire :



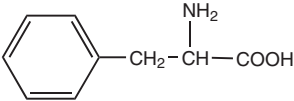
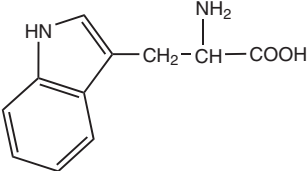
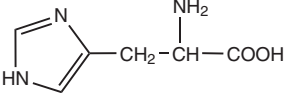
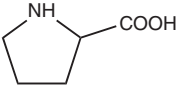
avec $\text{R} = \text{H}$, groupe alkyle ou groupe portant une autre fonction.

Dans les protéines, les acides α -aminés ont la configuration relative L. Ils ont en général la configuration absolue S et peuvent être lévogyres ou dextrogyres.

Le terme dipeptide, tripeptide, etc...polypeptide ou protéine dépend de la masse molaire de la macromolécule. On parle de polypeptide lorsque la masse molaire est inférieure à $10\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui correspond à l'enchaînement de moins de 50 acides α -aminés. Au-delà de $10\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, on utilise le terme de protéine. Une protéine peut contenir jusqu'à 30 000 acides α -aminés.

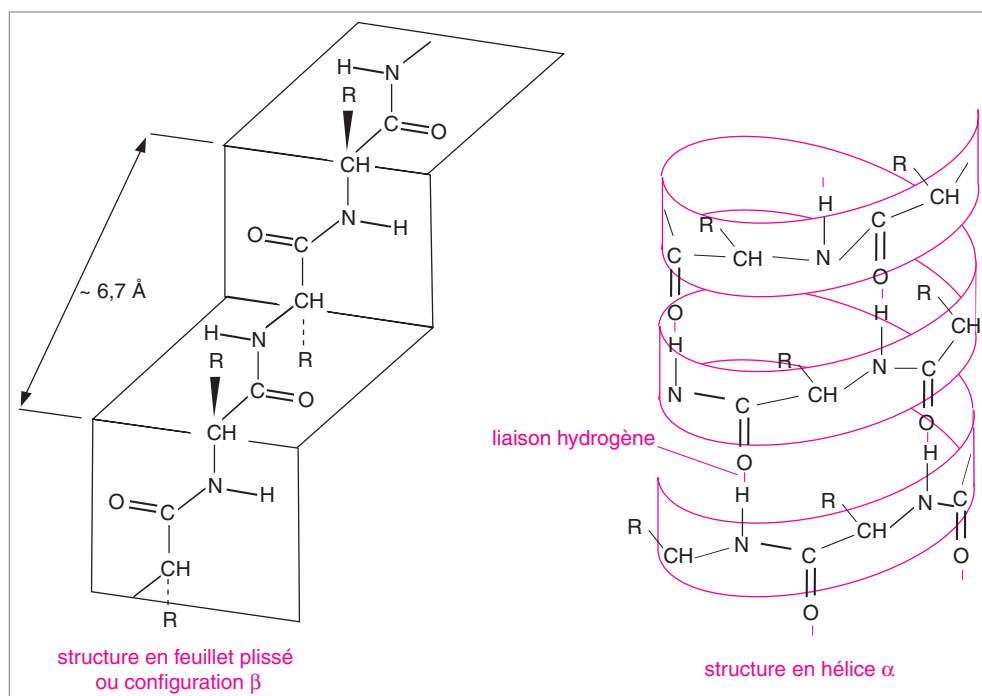
Il y a environ 10^{12} types de protéines différentes formées à partir de vingt acides α -aminés (tableau ci-dessous), appelés acides α -aminés naturels. Huit d'entre eux sont dits acides α -aminés essentiels car l'organisme humain ne peut pas les synthétiser et ils doivent être apportés par l'alimentation (les huit premiers du tableau).

Structure	Nom	Abréviation
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	L-(+)-Valine	Val
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	L-(-)-Leucine	Leu
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	L-(+)-Isoleucine	Ile
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	L-(-)-Thréonine	Thr
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \end{array}$	L-(-)-Méthionine	Met

Structure	Nom	Abréviation
	L-(-)-Phénylalanine	Phe
	L-(-)-Tryptophane	Trp
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	L-(+)-Lysine	Lys
$\text{NH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-COOH}$	Alanine	Ala
$\text{NH}_2\text{-C(=NH)-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Arginine	Arg
$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Acide aspartique	Asp
$\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Cystine	CyS-SCy
$\text{HS-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Cystéine	CySH
$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Acide glutamique	Glu
$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COOH}$	Glycine	Gly
	Histidine	His
	Proline	Pro
$\text{HO-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Sérine	Ser

Structure	Nom	Abréviation
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	Tyrosine	Tyr
$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	Asparagine	Asn
$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	Glutamine	Gln

Chaque protéine est caractérisée par l'enchaînement d'acides α -aminés porteurs de groupes R de nature différente. L'ordre dans lequel les acides α -aminés se trouvent est appelé séquence de la protéine ou **structure primaire**.

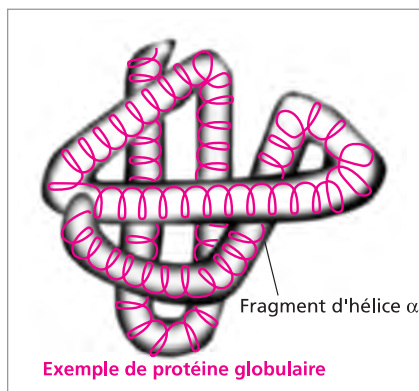


D'autre part, il existe des interactions de type force de van der Waals ou liaison hydrogène au sein de la chaîne de protéine qui lui imposent une configuration quasi-rigide sous forme d'hélice α ou de feuillet plissé β . C'est ce qu'on appelle la **structure secondaire** de la protéine.

D'autres plissements ou enroulements des chaînes induisent deux formes globales différentes de protéines : les protéines fibreuses et les protéines globulaires (exemple ci-contre) qui ont des solubilités et des fonctions biologiques différentes. Cela constitue la **structure tertiaire** de la protéine.

Enfin, il existe des interactions interchaînes conduisant à l'agrégation des chaînes entre elles qui correspond à la **structure quaternaire** des protéines.

Les protéines sont des agents biologiques importants. Elles servent de catalyseurs biologiques (cas des enzymes comme la chymotrypsine). Les protéines (comme l'hémoglobine) transportent des petites molécules (dioxygène) d'une partie du corps à l'autre. Les protéines de stockage (comme la caséine) interviennent comme réserve de nourriture. Certaines hormones (insuline) sont des protéines.



3.2. Hydrolyse des protéines

L'hydrolyse d'une protéine conduit aux acides α -aminés constitutifs de la protéine. Cette hydrolyse est réalisée facilement dans les organismes naturels par une catalyse enzymatique très sélective.

Par contre, au laboratoire, l'hydrolyse des protéines requiert des conditions expérimentales vigoureuses (température élevée et acide fort ou base forte concentrés).

Le mécanisme des réactions d'hydrolyse est identique à celui des amides.

Il est possible de déterminer l'ordre d'enchaînement des différents acides α -aminés en faisant des réactions d'hydrolyse partielle et en utilisant des techniques de coupure de liaison spécifique. L'ensemble de ces réactions constitue l'**analyse séquentielle**.

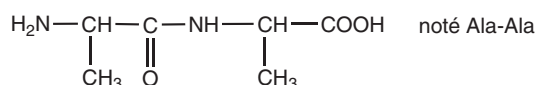
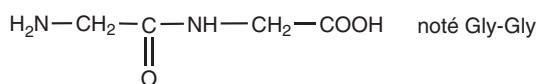
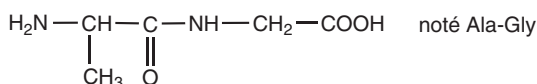
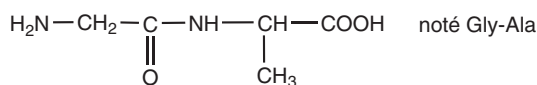
3.3. Synthèse peptidique

Les protéines naturelles sont synthétisées dans les organismes vivants par catalyse enzymatique. Cette synthèse est très sélective et s'effectue avec d'excellents rendements.

Il est possible de réaliser la synthèse des protéines au laboratoire. Mais cette synthèse dite synthèse peptidique nécessite un grand nombre d'étapes et conduit à de très faibles rendements.

Comme cette synthèse est complexe, nous allons étudier en détail la synthèse d'un dipeptide, les méthodes utilisées étant identiques pour un polypeptide.

Lorsqu'on effectue une synthèse à partir de deux acides α -aminés différents, un mélange de quatre dipeptides peut être obtenu. Si l'on prend l'exemple de la glycine (noté Gly) et de l'alanine (noté Ala), les 4 dipeptides sont :



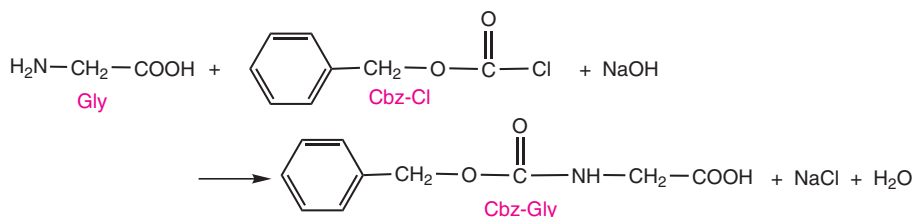
La synthèse d'un seul dipeptide nécessite de protéger (bloquer temporairement) deux fonctions afin de sélectionner les deux autres fonctions pour qu'elles réagissent entre elles. Une fois la réaction faite, il suffit de régénérer les groupes fonctionnels protégés pour obtenir le dipeptide. Dans la suite, nous allons nous intéresser à la synthèse du dipeptide Gly – Ala.

• Protection des fonctions

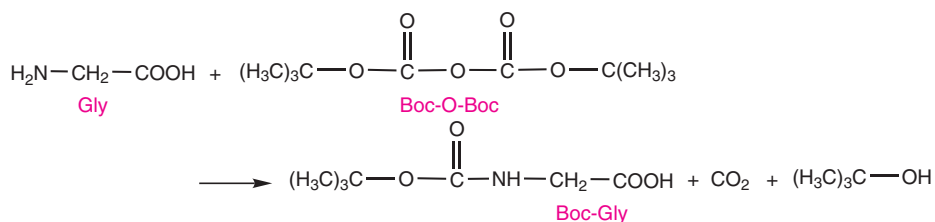
Pour synthétiser le dipeptide Gly – Ala, il est nécessaire de protéger la fonction amine de la glycine et la fonction acide carboxylique de l'alanine.

Protection de la fonction amine : la fonction amine de la glycine est protégée par réaction d'acylation. Cette réaction s'effectue avec des réactifs spécifiques.

- Réaction avec le chloroformiate de phénylméthyle ou (chloroformiate de benzyle) noté Cbz – Cl :



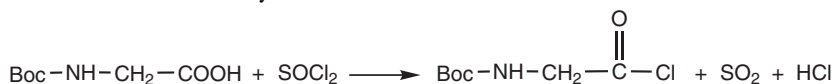
- Réaction avec le dicarbonate de bis(1,1–diméthyléthyle) noté Boc – O – Boc :



$$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}}}-\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$$

Ala Ala-OCH₂Ph

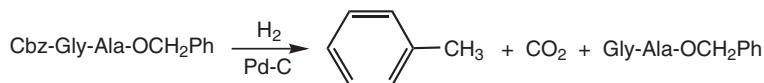
- Action du chlorure de thionyle :

CC(C)(C)OC(=O)NCC(=O)O.C1=CC=CC=C1N=C=N1C2=CC=CC=C2>C1=CC=CC=C1N=C=N1C2=CC=CC=C2>CC(C)(C)OC(=O)NCC(=O)OC(=O)NCC(=O)N1C2=CC=CC=C2N=C1C3=CC=CC=C3
$$\text{Boc-NH-CH}_2\text{-C(=O)-Cl} + \text{NH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-C(=O)-O-CH}_2\text{Ph} \longrightarrow \text{Boc-NH-CH}_2\text{-C(=O)-NH-CH(CH}_3\text{)-C(=O)-O-CH}_2\text{Ph} + \text{HCl}$$

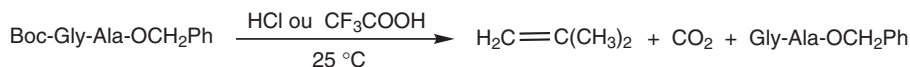
Boc-Gly-Ala-OCH₂Ph

656

- Par hydrogénation pour la protection par Cbz :



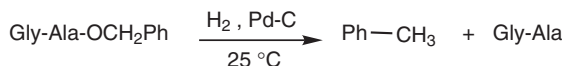
- Par hydrolyse acide pour la protection par Boc :



Déprotection de la fonction acide carboxylique : la fonction acide carboxylique de l'alanine est régénérée par une hydrolyse dans des conditions douces (à froid, milieu basique ou acide), afin de ne pas casser la liaison peptidique moins réactive que la fonction ester :



Il est possible aussi d'effectuer une hydrogénation :



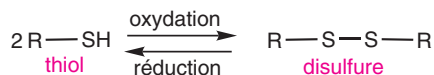
3.4. Liaison disulfure

La cystéine est un acide α -aminé qui comporte une fonction thiol -SH . Les thiols sont des analogues soufrés des alcools.

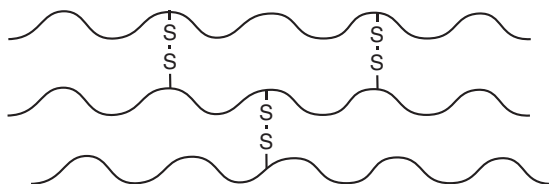
Comme l'atome de soufre est plus gros et moins électronégatif que l'atome d'oxygène, une liaison hydrogène formée à partir de la fonction -SH est plus faible que celle formée à partir de la fonction -OH . D'autre part, les thiols sont plus acides que les alcools ($\text{p}K_a = 9 \text{ à } 12$) et forment facilement des thiolates en solution aqueuse selon la réaction :



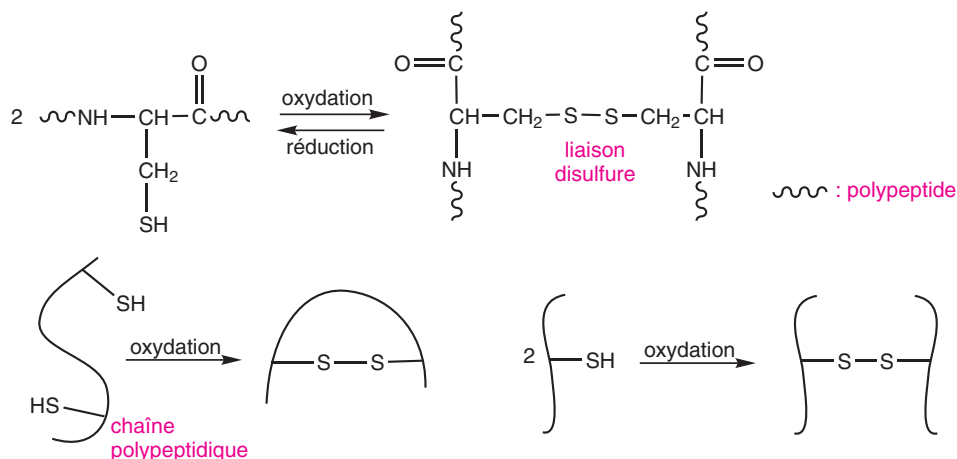
Le dioxygène peut transformer les thiols en disulfures par une réaction d'oxydation renversible :



Cette réaction d'oxydoréduction peut être utilisée pour modifier la structure de certaines protéines. Par exemple la kératine (protéine fibreuse du cheveu) contient de la cystine qui est un acide α -aminé contenant d'autres liaisons covalentes que la liaison peptidique : des liaisons disulfures formant des ponts entre les chaînes polypeptidiques.



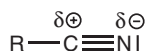
Les fonctions thiols des protéines contenant de la cystéine peuvent former une liaison disulfure à partir de deux unités cystéines d'une même chaîne polypeptidique (formation de boucle) ou de deux chaînes différentes :



4. LES NITRILES

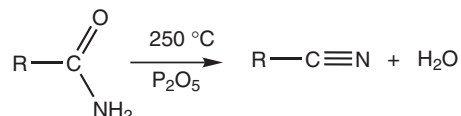
4.1. Structure des nitriles

Les nitriles possèdent une triple liaison carbone-azote et ont pour formule générale $R-C\equiv N$. L'atome de carbone fonctionnel et l'atome d'azote sont à l'état d'hybridation sp . La triple liaison CN est polarisée :

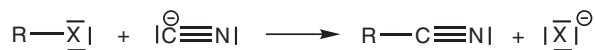


Les nitriles sont obtenus par différentes méthodes.

– Déshydratation des amides :



– S_N des halogénoalcanes :



4.2. Réactivité des nitriles

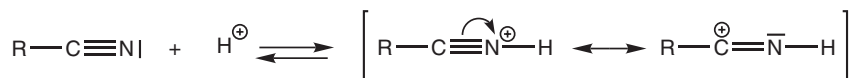
Comme la triple liaison CN est courte, très énergétique et que les électrons π de cette triple liaison sont peu polarisables, les nitriles sont peu réactifs et nécessitent des conditions expérimentales plus vigoureuses que celles des amides.

4.3. Réaction d'hydrolyse

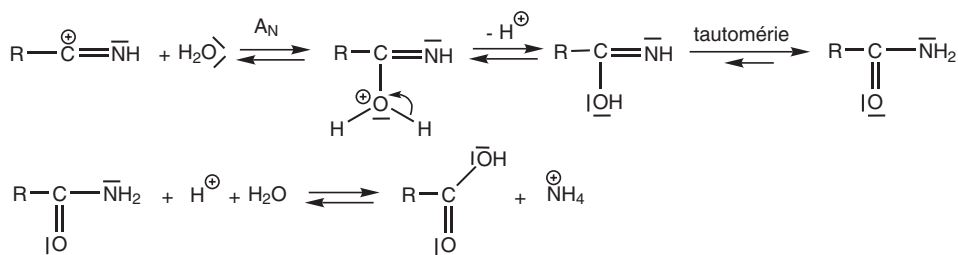
Les réactions d'hydrolyse des nitriles sont catalysées par les acides et les bases.

- En **milieu acide**, le mécanisme est le suivant :

1^{re} étape : protonation de la fonction nitrile



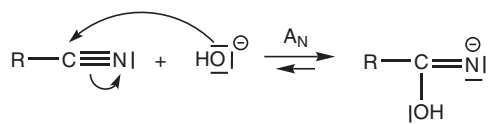
2^e étape : addition d'eau et formation d'un amide



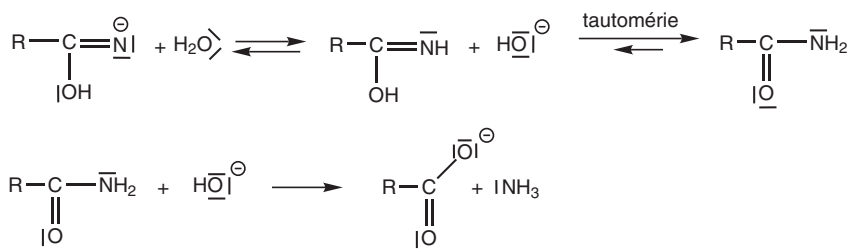
Ensuite la réaction se poursuit sur l'amide pour donner un acide carboxylique (voir p. 649).

- En **milieu basique**, la réaction se déroule en deux étapes au cours desquelles l'ion hydroxyde est utilisé comme catalyseur.

1^{re} étape : A_N de l'ion hydroxyde sur la fonction nitrile



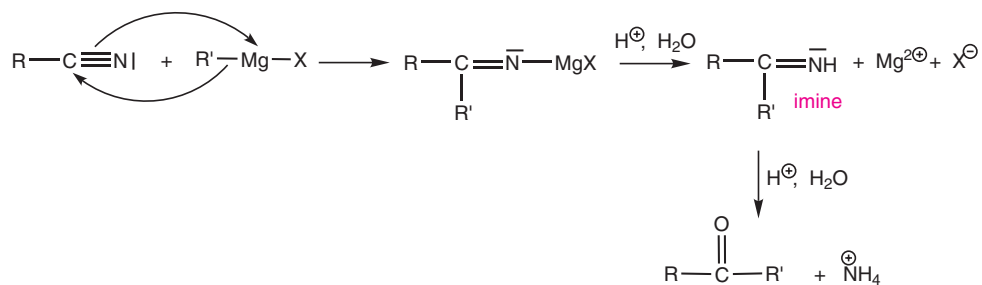
2^e étape : régénération du catalyseur et formation d'un amide



L'amide formé plus réactif que le nitrile peut à son tour être hydrolysé pour donner une amine et un ion carboxylate (voir p. 650).

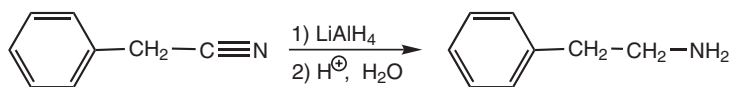
4.4. Addition d'organomagnésiens

L'addition nucléophile d'organomagnésiens sur les nitriles conduit à la formation d'imines, instables en milieu aqueux, qui sont hydrolysées pour se transformer en cétones :



4.5. Réduction

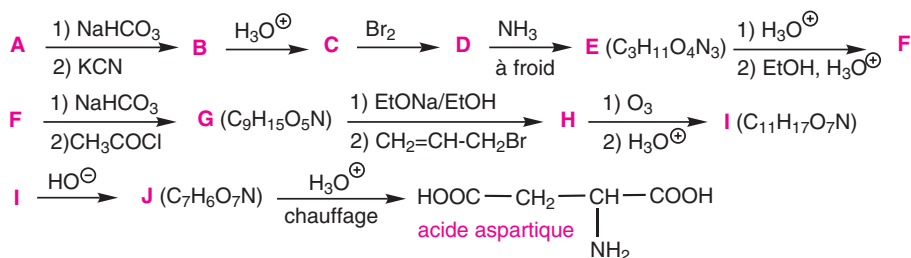
La réduction des nitriles par l'action répétée de LiAlH_4 dans l'éther anhydre, suivie d'une hydrolyse conduit à des amines primaires :



ÉNONCÉS

Exercice 1 L'acide aspartique (d'après CAPES 1994)

On soumet l'acide chloroéthanoïque A à une suite de réactions :



1. Donner la formule semi-développée de A et écrire la réaction permettant d'obtenir A à partir de l'acide éthanoïque.

2. Donner la formule semi-développée de B. Justifier les conditions opératoires de la formation de B en précisant les rôles respectifs de NaHCO_3 et KCN . Proposer un mécanisme réactionnel et donner sa loi de vitesse dans le cas général. On indique les valeurs des $\text{p}K_a$:



3. Écrire le mécanisme de la réaction conduisant à C et donner la formule semi-développée de D. Expliquer pourquoi cette réaction peut se produire.

4. Indiquer la formule semi-développée de E. Combien d'équivalents d'ammoniaque a-t-on utilisé ? Préciser leurs rôles respectifs.

5. Quel est le nom de la réaction de synthèse de F ? Donner la formule semi-développée de F. Préciser les caractéristiques et les conditions opératoires de cette réaction.

6. Écrire l'équation-bilan de la réaction de passage de F à G ? Quelle fonction forme-t-on ?

7. En milieu éthanolique, l'addition d'éthanolate de sodium au produit G conduit à un carbanion dont on donnera la structure de Lewis. Quel est le rôle de ce carbanion lorsqu'il réagit sur $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Br}$? Donner la structure du produit H.

8. Quel produit I est obtenu après la réaction d'ozonolyse oxydante en milieu acide de H ?

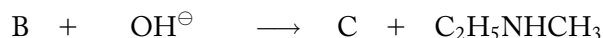
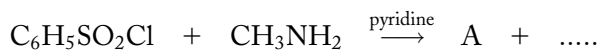
9. Comment s'appelle la réaction de passage de I à J ? Donner la formule semi-développée de J.

10. Expliquer la réaction de passage de J à l'acide aspartique. Est-il obtenu optiquement pur ?

Exercice 2 La N—méthyléthylamine (d'après CAPES 1988)

1. On fait réagir l'éthylamine à la température ordinaire sur différents composés : le bromure de méthylmagnésium dans l'éther anhydre, l'ion cuivre(II) en solution aqueuse, le sodium. Identifier le type de réaction et écrire l'équation bilan dans chaque cas.
2. On étudie l'action de l'éthylamine sur le chlorure d'éthanoyle. Proposer un mécanisme réactionnel. Pourquoi le produit formé ne réagit-il pas sur le chlorure d'éthanoyle comme l'amine de départ ?

3. Le chlorure de benzène sulfonyle de formule : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2\text{Cl}$ réagit sur les amines pour donner des sulfonamides. Cette réaction peut être la première étape pour la formation d'une amine secondaire. On envisage donc, pour préparer la N-méthyléthylamine, la suite de réactions :



- a. Écrire les formules semi-développées des composés organiques représentés par les lettres A, B et C.
- b. À quel type de réaction appartient celle de formation du composé A ? Pourquoi ? Quel est le rôle de la pyridine ?
- c. Proposer le mécanisme le plus vraisemblable de formation de B à partir de A.
- d. Citer une utilisation des dérivés alkylés à longue chaîne linéaire ($-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ par exemple) du produit C.
- e. Pourquoi l'action directe de la méthylamine sur l'iodoéthane ne constitue-t-elle pas une bonne préparation de la N—méthyléthylamine ?

Exercice 3 L'aniline (d'après CAPES 1998)

L'aniline est préparée industriellement à partir du nitrobenzène. Ce dernier est réduit en aniline par le dihydrogène sous pression. Au laboratoire, on réalise la réduction par le fer ou l'étain en présence d'acide chlorhydrique. Le texte suivant reproduit un des protocoles proposés.

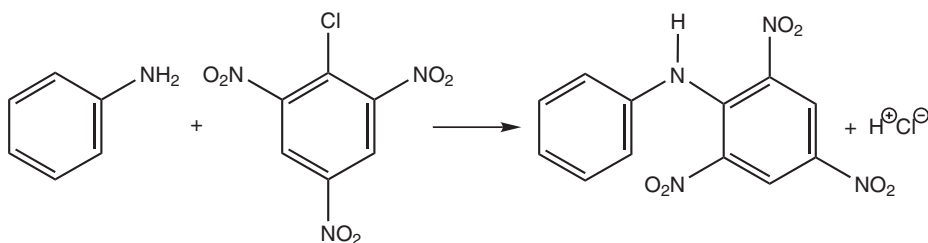
« Étape a : introduire 25,0 g de nitrobenzène et 45,0 g d'étain dans un réacteur équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée contenant 100 mL d'acide chlorhydrique concentré. Faire couler peu à peu l'acide chlorhydrique en refroidissant éventuellement le ballon. Quand tout l'acide est ajouté, maintenir un reflux pendant 30 minutes.

Étape b : refroidir à température ambiante puis ajouter peu à peu en refroidissant, une solution constituée de 75 g d'hydroxyde de sodium dans 125 mL d'eau.

Étape c : assembler un appareillage pour une hydrodistillation. Recueillir en plus du distillat d'apparence laiteuse, 100 mL de solution limpide. Saturer le distillat avec du chlorure de sodium en poudre. Transvaser dans une ampoule à décanter. Séparer la phase organique.

Étape d : procéder à trois extractions de la phase aqueuse avec chaque fois 30 mL d'éther diéthylique. Réunir les phases organiques ; sécher avec du carbonate de potassium. Distiller ou évaporer l'éther. »

1. Écrire l'équation-bilan relative à la réduction du nitrobenzène par le dihydrogène.
2. Donner le symbole de l'élément chimique de l'étain. Sachant qu'il est au degré d'oxydation +IV, écrire l'équation-bilan de la réaction observée quand on fait réagir l'acide chlorhydrique et l'étain sur le nitrobenzène.
3. Quel est le rôle de l'étape b quand on ajoute de la soude au milieu réactionnel ?
4. En supposant qu'on a récupéré 13,8 g d'aniline, calculer le rendement de la synthèse en justifiant rapidement l'expression utilisée pour le calcul.
5. Dans l'étape c, on effectue une hydrodistillation.
 - a. Schématiser le montage d'hydrodistillation.
 - b. Dans quel(s) cas réalise-t-on ce montage ?
 - c. Pourquoi utilise-t-on toujours une très grande proportion d'eau dans la technique d'hydrodistillation ?
 - d. Qu'observe-t-on dans le bécher où l'on a recueilli le distillat refroidi ? Pourquoi sature-t-on la solution avec du chlorure de sodium ? Quel est le rôle des extractions à l'éther ? Quelle(s) règle(s) de sécurité doit-on respecter lorsque l'on manipule de l'éther ?
6. À température ordinaire, en solution aqueuse, l'aniline réagit avec le 1-chloro-2, 4, 6-trinitrobenzène suivant l'équation-bilan :



- a. Dans quel type de mécanisme peut-on classer cette réaction ?
- b. Proposer une première étape pour le mécanisme faisant intervenir un intermédiaire réactionnel. Représenter au moins une formule mésomère de cet intermédiaire.
- c. L'aniline réagit-elle avec le 1-chloro-3, 5-dinitrobenzène ? Justifier brièvement la réponse.

Exercice 4 Les colorants (d'après CAPES 1998)

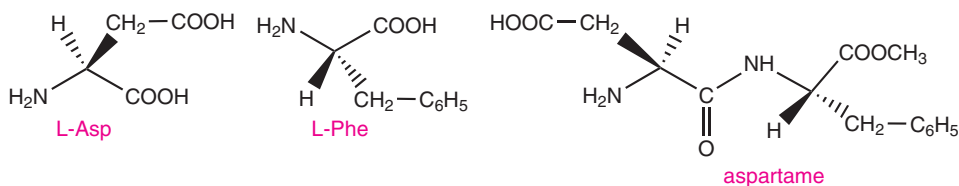
L'aniline sert de base à la synthèse industrielle de colorants organiques qui ont, au cours de l'histoire, remplacé peu à peu les colorants naturels.

1. Parmi les dates suivantes : 1750, 1800, 1850, 1900, indiquer celle qui correspond à l'essor de la chimie industrielle des colorants. Citer le nom d'un chimiste connu pour avoir travaillé sur la synthèse des colorants.
2. Donner le nom de l'acide correspondant à la formule HNO_2 . Proposer une représentation de Lewis pour cette molécule. En faisant figurer des déplacements électroniques, montrer qu'on peut envisager, en milieu acide, la formation d'un cation susceptible de réagir avec l'aniline pour donner l'ion phényldiazonium.
3. Proposer un mécanisme réactionnel pour la réaction précédente. On prendra soin de représenter tous les doublets électroniques.
4. Les protocoles opératoires relatifs à l'obtention de l'ion phényldiazonium indiquent qu'il faut ajouter au mélange aniline-acide chlorhydrique une solution de nitrite de sodium.
 - a. Existe-t-il au laboratoire des bouteilles d'acide HNO_2 ?
 - b. Peut-on inverser « le sens des mélanges » et ajouter l'aniline à un mélange acide chlorhydrique-nitrite de sodium ? Décrire ce qu'on observe et écrire les équations-bilans.
 - c. Peut-on laisser aux élèves, dans le cadre d'une séance de travaux pratiques, l'initiative du « sens du mélange » ?
5. Écrire l'équation-bilan de la réaction entre l'aniline, le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique conduisant à l'ion phényldiazonium.
6. On fait réagir l'ion phényldiazonium avec la N, N-diméthylaniline.
 - a. Quel produit obtient-on ? Comme de nombreux composés analogues, ce produit peut être utilisé comme colorant appelé le jaune de beurre. Pourquoi ?
 - b. Quel type de réaction réalise-t-on ? Cette réaction est-elle sous contrôle thermodynamique ou cinétique ? Compléter la réponse en justifiant l'orientation de la réaction. On représentera l'ion phényldiazonium par E^+ .

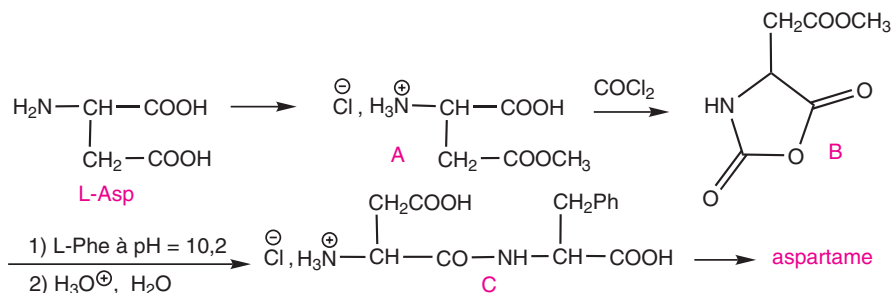
Exercice 5 L'aspartame (d'après CAPES 1994)

L'aspartame, découvert en 1968, est utilisé comme édulcorant hypocalorique. Sa valeur sucrante est cent soixante fois plus grande que celle du saccharose.

L'aspartame est l'ester méthylique de l'acide α -L-Aspartyl-L-Phénylalanine (un dipeptide formé à partir de l'acide L-Aspartique et de la L-Phénylalanine). Les formules de l'acide L-Aspartique, de la L-Phénylalanine et de l'aspartame sont respectivement :



1. Le produit formé par réaction d'une fonction amine sur une fonction acide carboxylique doit être chauffé vigoureusement ($150 - 200\text{ }^\circ\text{C}$) pour qu'il y ait formation d'une fonction amide. Indiquer les deux réactions qui se déroulent consécutivement. Donner le mécanisme de la seconde étape.
2. Dans le cas de deux acides α -aminés différents (A : $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}_1-\text{COOH}$ et B : $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}_2-\text{COOH}$), quels sont les produits que l'on peut attendre de telles réactions ? On se limitera à la formation d'un dipeptide non cyclique. Qu'est-ce que la liaison peptidique ?
3. On forme l'ester méthylique de la L-Phénylalanine et on le fait réagir sur l'acide L-Aspartique. Il se forme une liaison peptidique. Montrer que dans ces conditions, on obtient deux régioisomères (ou isomères de position de fonction) dont on écrira la formule en représentation de Cram.
4. Pour ne synthétiser que le dipeptide correspondant à l'aspartame, il faut différencier les deux fonctions amines et activer sélectivement une des fonctions acides carboxyliques de l'acide L-Aspartique. En 1985, ce problème a été résolu de la façon suivante :

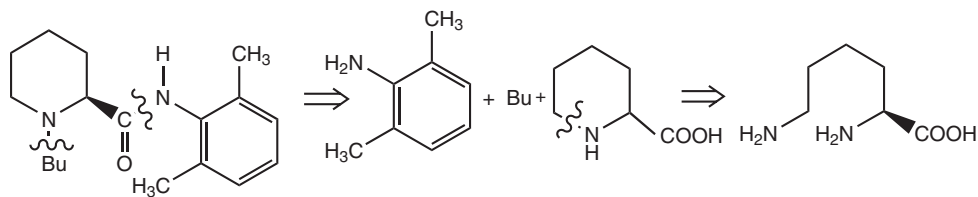


- a. Écrire les équation-bilans qui conduisent à A. Proposer une justification pour expliquer que seule la fonction acide carboxylique de la chaîne latérale subit une estérification.
- b. Donner une structure de Lewis du phosgène COCl_2 . Proposer un mécanisme pour cette réaction qui s'effectue après ajout d'une base pour neutraliser le milieu réactionnel contenant A.
- c. À une solution aqueuse de L-Phénylalanine, on ajoute de la soude jusqu'à $\text{pH} = 10,2$ puis un équivalent de B. Le produit d'addition obtenu par ouverture régiosélective de B n'est pas isolé et subit *in situ* une réaction d'hydrolyse pour conduire à C. Proposer un mécanisme pour la réaction de couplage entre la L-Phénylalanine et B. Indiquer quel est le gaz dégagé lors de la réaction. Interpréter la régiosélectivité de l'attaque.
- d. À partir de C, quelles sont les transformations à réaliser pour obtenir l'aspartame ?

5. Définir ce qu'est une protéine. La « structure secondaire » des protéines est la conséquence de nombreuses interactions non covalentes, intra- et intermoléculaires. Rappeler les principaux modes d'interaction non covalente susceptibles d'intervenir pour les protéines en milieu biologique.

Exercice 6 La bupivacaïne (d'après CAPES 1999)

La bupivacaïne est une substance utilisée comme anesthésique local et dans le traitement du cancer ou de certaines inflammations. Le mélange racémique, à haute dose, est potentiellement dangereux en raison de sa cardiotoxicité. Par contre, le stéréoisomère (S) est considérablement moins cardiotoxique. Une analyse rétrosynthétique a permis d'envisager une nouvelle voie de synthèse de la (S)-bupivacaïne à partir des trois unités structurales suivantes, la stéréochimie du produit final provenant de celle du dernier synthon, la (S)-lysine :



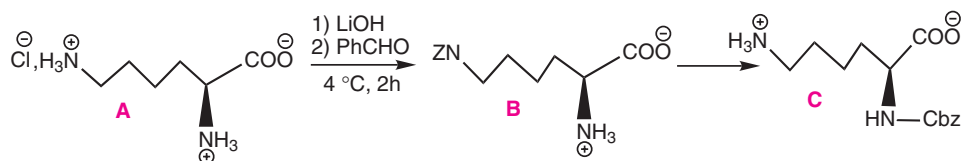
où $\text{---}\xi\text{---}$ représente la liaison à rompre pour obtenir les fragments « source »

On donne les valeurs de pK_a des trois couples acido-basiques de la lysine :

couple	$\alpha - \text{COOH} / \alpha - \text{COO}^-$	$\alpha - \text{NH}_3^+ / \alpha - \text{NH}_2$	chaîne latérale $\text{NH}_3^+ / \text{NH}_2$
pK_a (à 298 °K)	2,18	9,20	10,80

La séquence réactionnelle proposée à partir de ces synthons peut être décomposée en quatre ensembles de réactions.

1. Différenciation et protection des deux fonctions amines de la lysine :



avec Cbz : $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{Ph}$

a. Pour le produit A, quelle est la fonction amine la plus basique de la lysine ? On précise qu'on utilise 1 équivalent de LiOH (solution aqueuse à 2 mol.L^{-1}). Quelle est la forme de la lysine majoritairement présente avant la réaction avec le benzaldéhyde ?

b. Donner la formule développée du produit de la réaction d'une amine primaire sur le benzaldéhyde. Comment qualifie-t-on le mécanisme réactionnel de la première phase de cette réaction ? En déduire la formule développée de B en précisant la nature de Z.

c. Les conditions opératoires utilisées nous permettent de penser que la réaction a lieu sous contrôle cinétique. Pourquoi ? Justifier ce terme.

d. La nucléophilie est-elle une notion d'ordre cinétique ou thermodynamique ? En ne considérant que le facteur stérique, quelle est, des deux fonctions amines (non protonées) de la lysine, celle présentant la plus forte nucléophilie ? Peut-on justifier alors la régiosélectivité observée ?

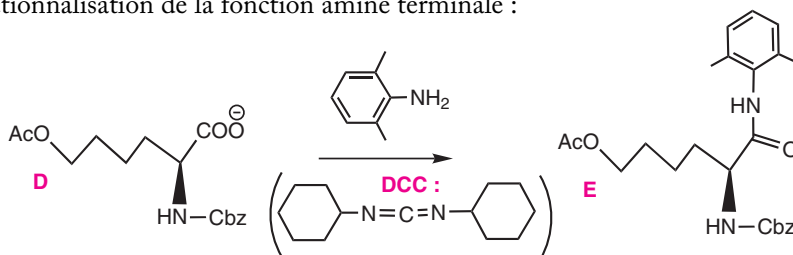
e. À partir de 0,10 mol (23,4 g) de B, de 0,20 mol de $\text{PhCH}_2\text{OCOCl}$ (31 mL, pureté 95 %) et de 0,35 mol de NaOH dans 650 mL d'un mélange eau-éthanol (50/50), on isole après réaction et après ajout de H_3O^+ , Cl^- afin d'ajuster le pH à 6,2, 10,0 g d'un produit C. Calculer le rendement de cette étape.

f. Le produit C réagit ensuite avec NaNO_2 (en présence d'HCl) et NaOAc, en solvant AcOH pour donner le produit D de formule :



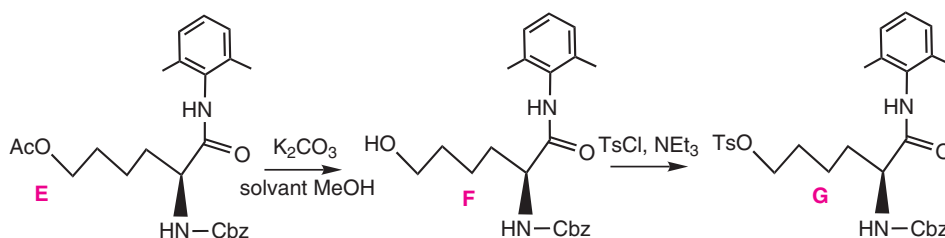
Écrire l'intermédiaire réactionnel produit au cours de la réaction de passage de C à D, ainsi que la nature de la dernière étape aboutissant à D.

2. Fonctionnalisation de la fonction amine terminale :

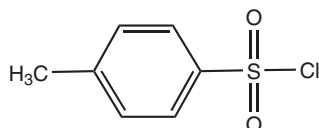


Quelle est la fonction formée lors de la transformation de D en E ?

3. Modifications fonctionnelles du réactif en vue de la cyclisation :

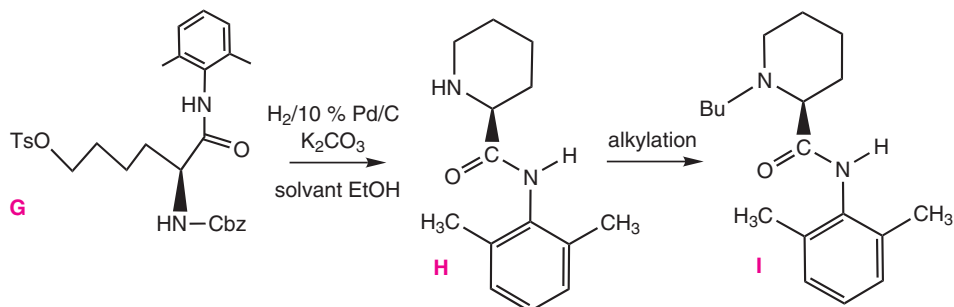


On précise que TsCl représente la molécule :



Pourquoi avoir fait la réaction de passage de F à G ?

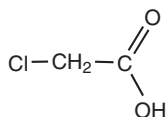
4. Cyclisation et alkylation finale :



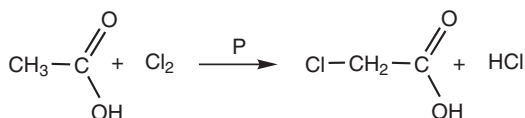
- Donner en le justifiant, le type de mécanisme de la réaction de cyclisation. Donner la formule du composé intermédiaire obtenu. Discuter les éventuelles conséquences stéréochimiques de cette étape.
- Donner un réactif et des conditions permettant d'effectuer l'alkylation.
- Justifier le terme stéréospécifique donné à cette synthèse.
- La (S)-bupivacaïne est également appelée lévobupivacaïne. Expliquer la signification de ce terme.

SOLUTIONS

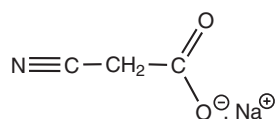
1. La formule semi-développée de A est :



C'est la réaction de **Hell Volhard Zelinsky** qui permet de synthétiser A selon l'équation-bilan :

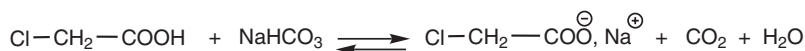


2. La formule semi-développée de B est :

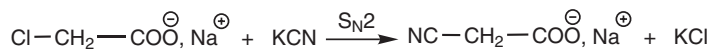


Le passage de A à B est réalisé par deux réactions successives.

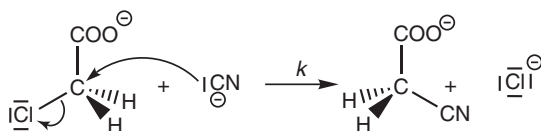
- NaHCO_3 permet de rendre le milieu basique et d'éviter ainsi la formation HCN lors de la deuxième réaction :



- KCN apporte CN^- qui est un bon nucléophile :

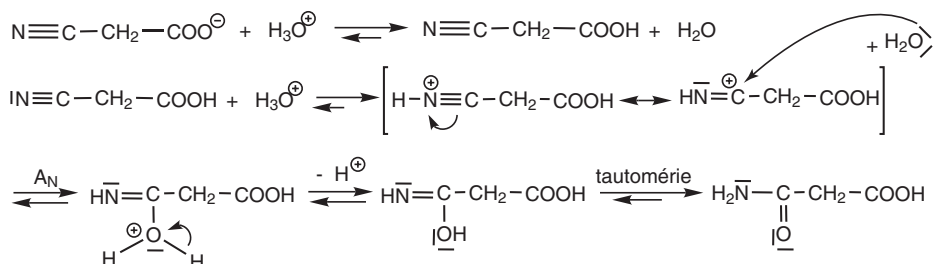


Cette dernière réaction est vraisemblablement une réaction de substitution nucléophile bimoléculaire car l'atome de carbone porteur de l'atome d'halogène est primaire. Le mécanisme de la réaction est un mécanisme concerté en une seule étape :

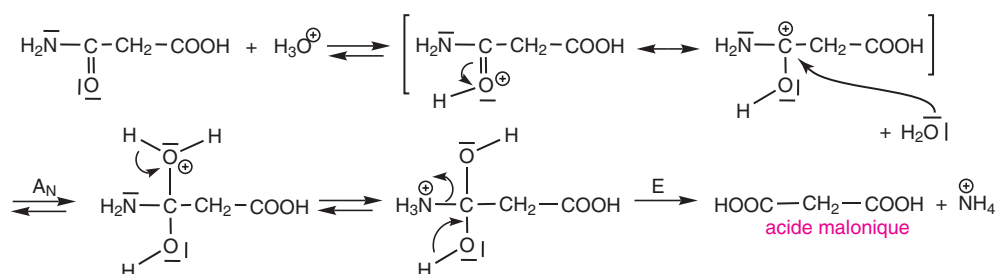


La loi de vitesse est $v = k[\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COO}^{\ominus}][\text{CN}^{\ominus}]$ où k est la constante de vitesse de la réaction.

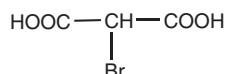
3. La réaction de passage de B à C correspond à une réaction acido-basique puis à l'hydrolyse de la fonction nitrile qui se déroule selon le mécanisme :



La réaction se poursuit par l'hydrolyse de la fonction amide :

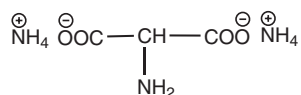


Le produit D est obtenu selon la réaction décrite dans la première question. Sa formule semi-développée est :



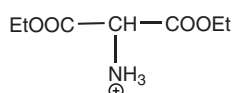
Cette réaction est possible car les fonctions acide carboxylique exercent un effet ($-M$) sur les atomes d'hydrogène situés sur l'atome de carbone en position α de ces fonctions. Ces atomes d'hydrogène sont donc acides.

4. La formule semi-développée de E est :

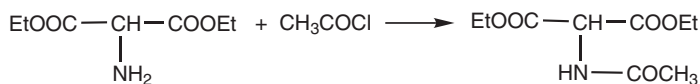
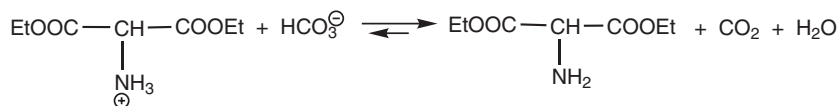


On a utilisé 3 équivalents d'ammoniaque : 2 équivalents pour les réactions acido-basiques avec les fonctions acides carboxyliques, et 1 équivalent pour effectuer la S_N de l'atome de brome.

5. La réaction de synthèse de F est une réaction d'estérification. Cette réaction est lente, renversible, limitée et quasi-athermique. Pour l'accélérer, on chauffe ou l'on ajoute un catalyseur H^\oplus . La formule semi-développée de F est :

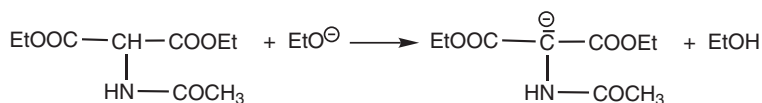


6. Les équation-bilans des deux réactions conduisant à G sont les suivantes :

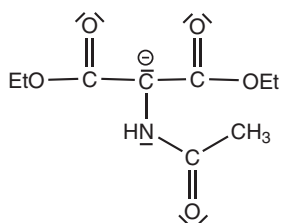


Lors du passage de F à G, une fonction amide est formée.

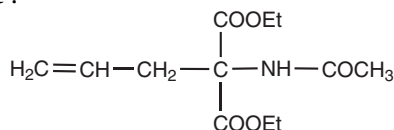
7. Le carbanion est obtenu par la réaction acido-basique :



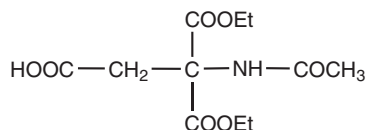
La structure de Lewis du carbanion est :



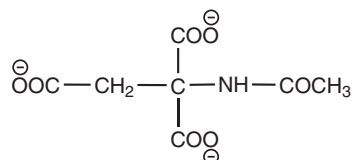
Le carbanion joue le rôle du nucléophile dans la réaction avec $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Br}$ et le produit H obtenu est :



8. Le produit I a pour formule :



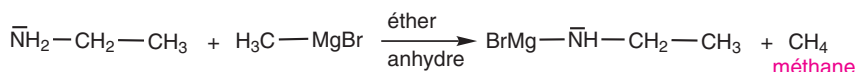
9. La réaction de passage de I à J est une réaction de saponification. La formule semi-développée de J est :



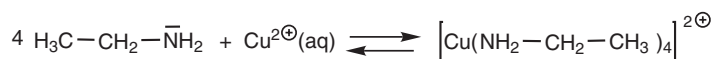
10. La réaction de passage de J à l'acide aspartique correspond à une réaction d'hydrolyse de la fonction amide puis à une réaction de décarboxylation. L'acide aspartique est obtenu en mélange racémique donc il n'est pas optiquement actif.

2 1. Les différentes réactions qui se produisent sont :

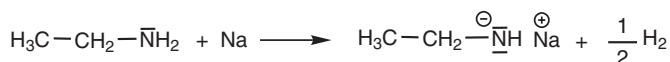
- réaction acido-basique avec le bromure de méthylmagnésium dans l'éther



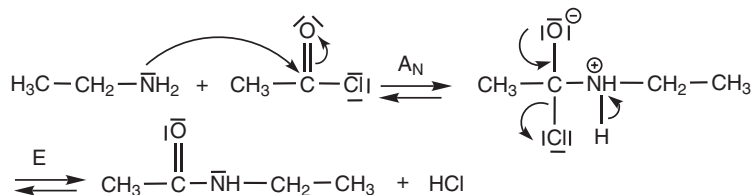
- réaction d'échange de ligands avec l'ion cuivre (II) en solution aqueuse



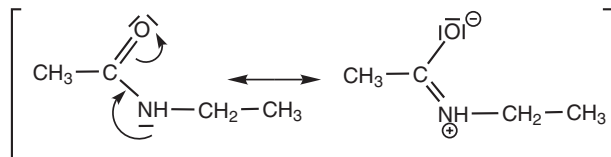
- réaction d'oxydoréduction avec le sodium



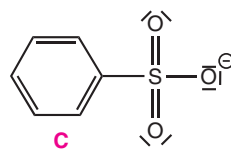
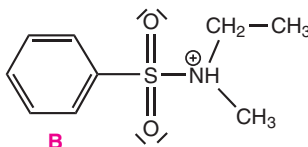
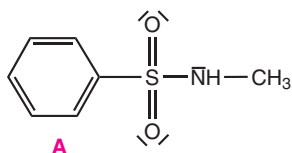
2. La réaction entre l'éthylamine et le chlorure d'éthanoyle a pour mécanisme :



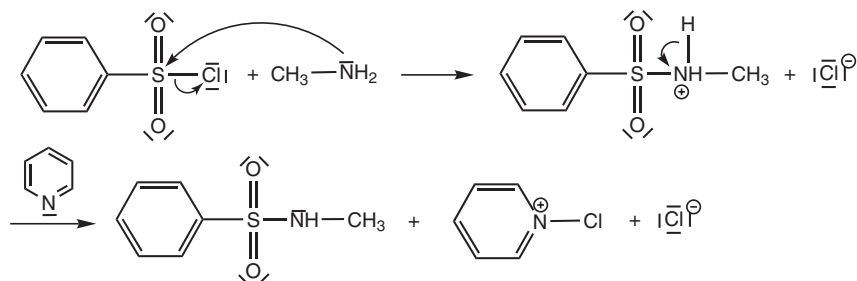
L'amide obtenu ne réagit pas avec le chlorure d'éthanoyle comme l'amine de départ car l'amide est moins nucléophile. En effet, le doublet de l'atome d'azote de la fonction amide participe à la délocalisation électronique pour l'écriture des formes mésomères :



3.a. Les formules des composés organiques sont les suivantes :

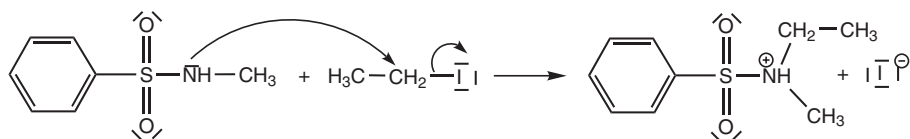


b. La réaction de formation du composé A est une réaction de substitution nucléophile dans laquelle l'amine est le réactif nucléophile et le chlorure de benzène sulfonyle est le substrat. Le mécanisme de la réaction est :

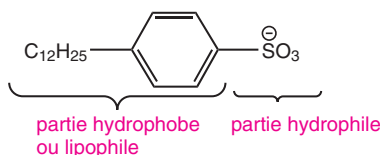


La pyridine sert à capter le proton libéré, ce qui évite la formation de HCl.

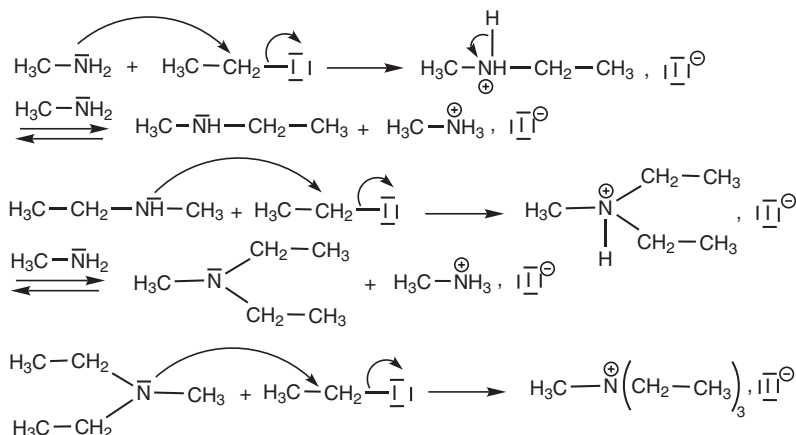
c. L'iodoéthane étant un halogénoalcane primaire, il se produit une réaction de substitution nucléophile bimoléculaire :



d. Les alkylbenzènesulfonates sont utilisés comme détergents.

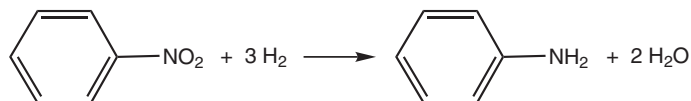


e. Lorsque la méthylamine réagit avec l'iodoéthane, il se produit une réaction de perméthylation (trois réactions d'alkylation d'Hofmann successives) :

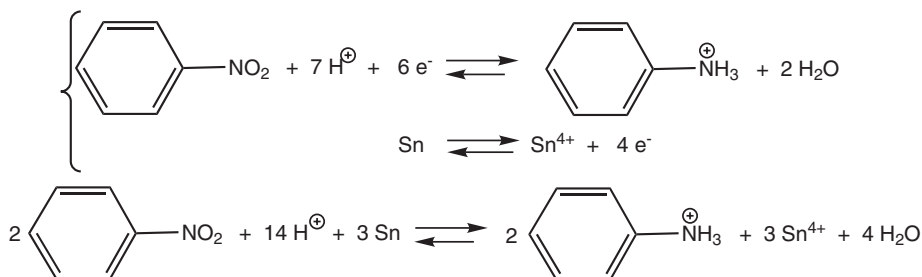


On obtient un mélange de produits : N-méthyléthylamine, N-méthyldiéthylamine, iodure de N-méthyltriéthylammonium.

3 1. L'équation-bilan de la réaction de réduction du nitrobenzène par le dihydrogène est :





2. Le symbole de l'étain est Sn. Les demi-équation redox et l'équation-bilan de la réaction avec le nitrobenzène sont :



3. On ajoute de la soude pour neutraliser l'excès d'acide chlorhydrique et pour que le milieu réactionnel soit basique afin de récupérer l'aniline $\text{Ph} - \text{NH}_2$.

4. On calcule le nombre de moles de chaque réactif afin de déterminer quel est le réactif limitant :

		Sn	
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	123	118,7	93,0
Nombre de moles : n	$\frac{25,0}{123} = 0,203$	$\frac{45,0}{118,7} = 0,379$	$\frac{13,8}{93} = 0,148$

Le nitrobenzène est le réactif limitant, il est donc possible de synthétiser au maximum 0,203 mole d'aniline.

Le rendement de la réaction est égal à :

$$r = \frac{n_{\text{aniline obtenue}}}{n_{\text{aniline maximum}}} \times 100 = \frac{0,148}{0,203} \times 100 = 73 \%$$

5.a. Il existe deux montages possibles pour l'hydrodistillation : les montages *in situ* et *ex situ*. Les schémas des deux montages sont donnés dans le chapitre 19 sur les techniques expérimentales.

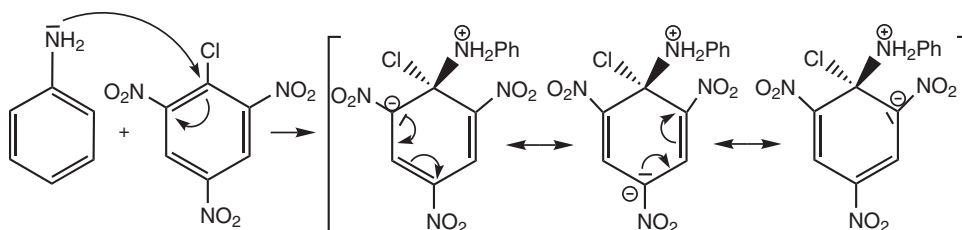
b. On réalise un montage d'hydrodistillation pour extraire ou récupérer un produit organique non miscible à l'eau. Mais il faut que ce produit forme un hétéroazéotrope avec l'eau.

c. L'utilisation d'une grande proportion d'eau est nécessaire pour récupérer le produit sous forme d'hétéroazéotrope et ainsi éviter de dégrader le produit en chauffant à une température élevée.

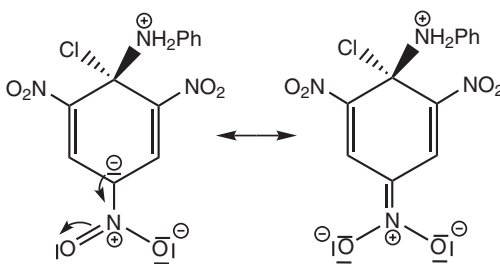
d. Le distillat est constitué de deux phases liquides : la phase aqueuse et la phase organique contenant l'aniline. Le chlorure de sodium ajouté améliore la séparation entre les deux phases, en augmentant la densité de la phase aqueuse. Les lavages à l'éther permettent d'extraire les traces d'aniline présentes dans la phase aqueuse. L'éther est un liquide très volatil et inflammable. Il doit être manipulé sous une sorbonne et bien évidemment loin d'une flamme.

6.a. Il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile aromatique. Cette réaction est possible car le cycle aromatique est fortement désactivé par les trois groupes NO_2 .

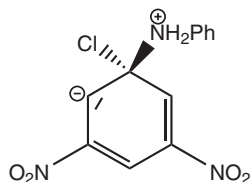
b. La première étape du mécanisme est :



Les groupes NO_2 contribuent à stabiliser la charge négative dans l'intermédiaire réactionnel :



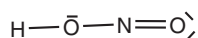
c. L'aniline ne réagit pas avec le 1-chloro-3,5-dinitrobenzène car les groupes NO_2 ne contribuent pas à stabiliser la charge négative, puisque dans l'intermédiaire réactionnel, elle n'est jamais délocalisée sur un des carbones porteur de ces groupes :



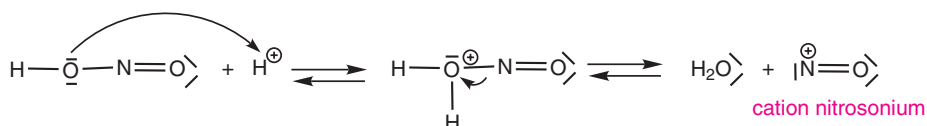
Cet intermédiaire réactionnel n'est pas suffisamment stable pour pouvoir se former.

4 1. L'essor de la chimie industrielle des colorants date de 1850. En 1856, William Perkin a synthétisé le premier colorant à partir de l'aniline : la mauvéine.

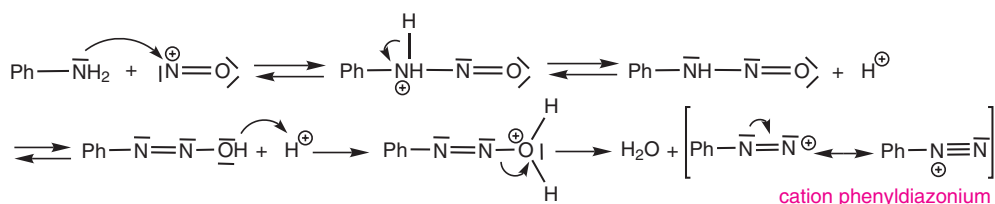
2. La formule HNO_2 est celle de l'acide nitreux. Sa représentation de Lewis est :



La formation du cation susceptible de réagir avec l'aniline s'écrit :

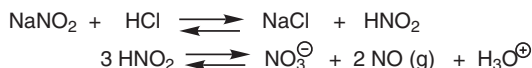


3. Le mécanisme réactionnel est le suivant :

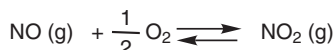


4.a. Il n'existe pas de bouteille de HNO_2 puisque HNO_2 est thermodynamiquement instable. Il se dismute en NO et NO_3^- .

b. Si on ajoute l'acide chlorhydrique au nitrite de sodium, il se forme du HNO_2 qui se dismute en NO et NO_3^- :



Et NO est oxydé spontanément par l'air pour donner des vapeurs rousses de NO_2 :



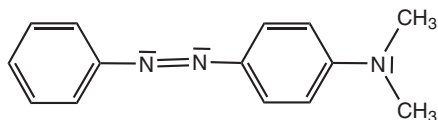
Il n'est donc pas possible d'inverser « le sens des mélanges ».

c. On ne peut pas laisser aux élèves, dans le cadre d'une séance de travaux pratiques, l'initiative du « sens du mélange » car les vapeurs de NO_2 sont toxiques.

5. L'équation-bilan est :

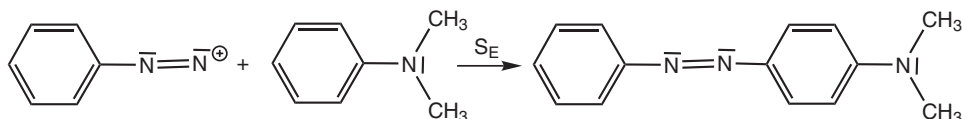


6.a. Le produit obtenu est :

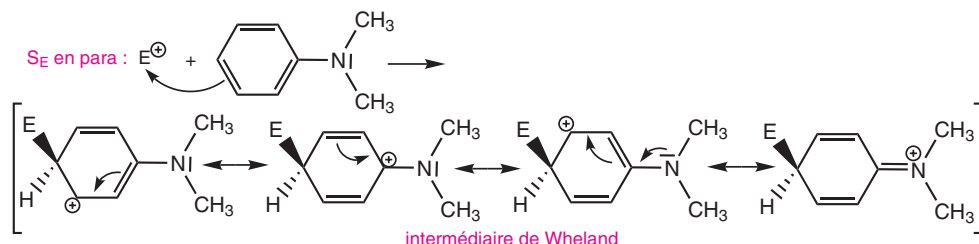


Il y a conjugaison des deux cycles aromatiques par l'intermédiaire du groupe azo $-\text{N}=\text{N}-$. Ce qui conduit au rapprochement des niveaux d'énergie entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante du système π . Les transitions électroniques correspondent à des énergies plus faibles donc à des longueurs d'onde plus grandes. L'absorption se produit pour les longueurs d'onde du visible et le produit est donc coloré.

b. Il s'agit d'une réaction de substitution électrophile dont l'équation-bilan est :

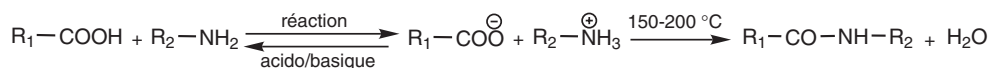


Au cours de la réaction, l'intermédiaire de Wheland formé est stabilisé par résonance :

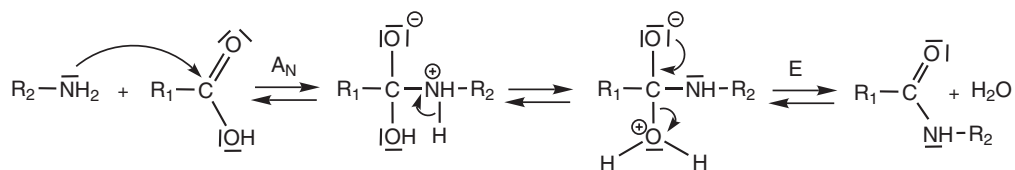


Si la S_E s'effectue en ortho, il est également possible d'écrire quatre formes mésomères pour l'intermédiaire de Wheland. Mais l'encombrement stérique est plus important en ortho qu'en para. Par contre, la S_E en méta ne permet d'écrire que trois formes mésomères de l'intermédiaire de Wheland. C'est l'intermédiaire de Wheland le plus stable qui est formé majoritairement. La réaction est donc sous contrôle cinétique.

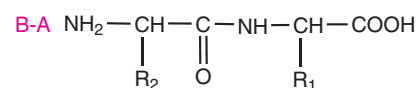
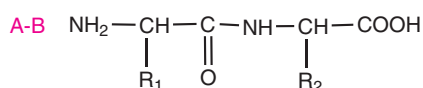
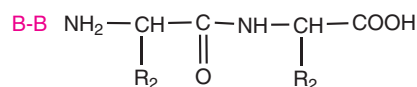
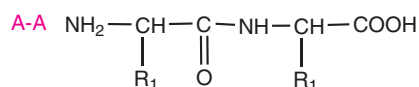
5 1. Les deux réactions sont les suivantes :



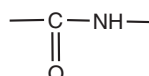
En chauffant le milieu réactionnel, la réaction acido-basique est renversée et le mécanisme de la seconde étape est :



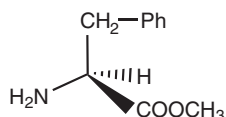
2. Lorsque l'on fait réagir deux acides α -aminés différents, on peut obtenir quatre dipeptides :



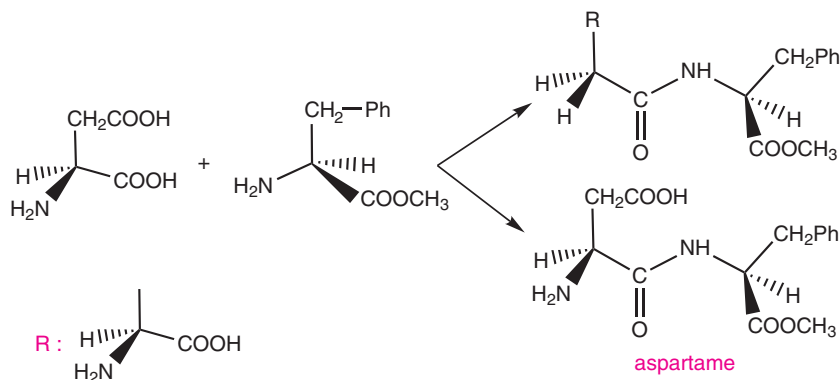
La liaison peptidique est :



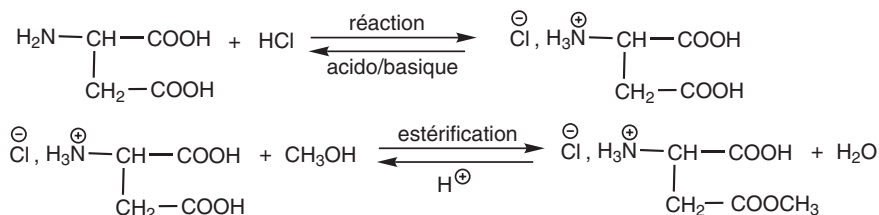
3. L'ester méthylique de la L-Phénylalanine a pour formule :



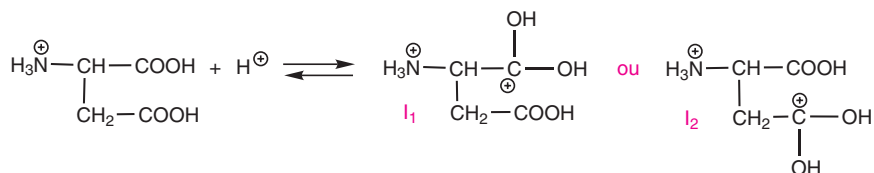
Les deux fonctions acide carboxylique de l'acide L-Aspartique peuvent réagir avec la fonction amine de l'ester méthylique de la L-Phénylalanine pour donner les deux régioisomères :



4.a. Le produit A est obtenu après une réaction acido-basique et une réaction d'estérification :



La première étape de la réaction d'estérification consiste à renforcer le caractère électrophile de l'atome de carbone de la fonction acide carboxylique. Pour les deux fonctions acide carboxylique de l'acide L-Aspartique, les intermédiaires réactionnels obtenus sont :

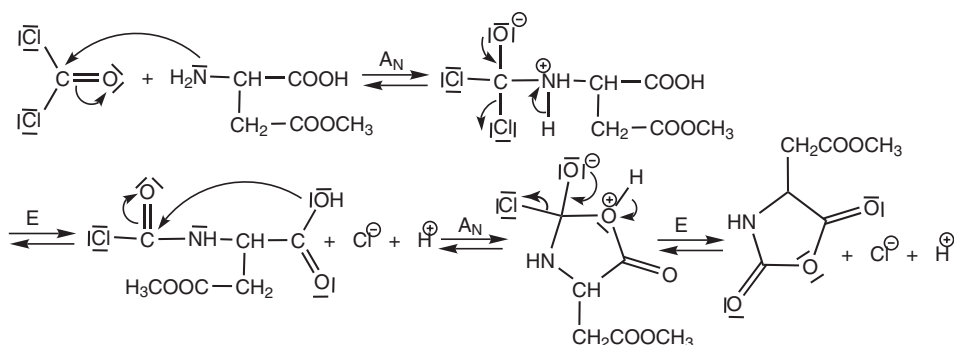


Le groupe $-\text{NH}_3^+$ exerce un effet inductif électroattracteur. Cet effet destabilise l'intermédiaire réactionnel I_1 car $-\text{NH}_3^+$ est proche du carbone électrophile. C'est donc l'intermédiaire réactionnel I_2 qui est formé.

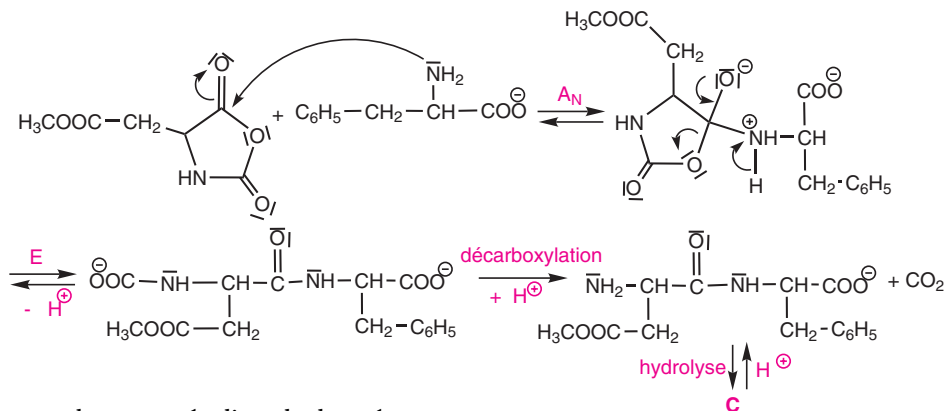
b. La structure de Lewis du phosgène est :

$$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$$

Le mécanisme de la réaction est :



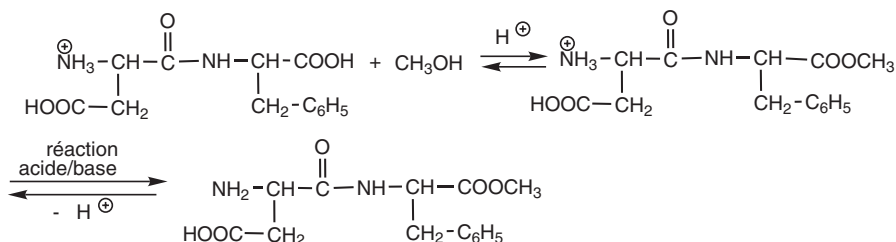
c. L'ajout de soude transforme la fonction acide carboxylique de la L-Phénylalanine en ion carboxylate. Le mécanisme de la réaction de couplage entre la L-Phénylalanine et B est le suivant :



Le gaz dégagé est le dioxyde de carbone.

La fonction amine peut s'additionner sur la fonction « anhydride d'acyle » ou sur la fonction ester. La réaction a lieu préférentiellement sur la fonction « anhydride d'acyle » car cette fonction est plus réactive. L'autre liaison $\text{C}=\text{O}$ de la fonction « anhydride d'acyle » est liée à un groupe NH et a des caractéristiques voisines d'une fonction « amide », donc elle est moins réactive.

d. À partir de C, il faut effectuer une réaction d'estérification de la fonction acide carboxylique puis une réaction acido-basique pour obtenir l'aspartame :

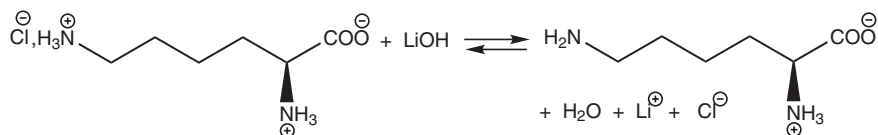


D'après la question 4.a., seule cette fonction acide carboxylique est estérifiée.

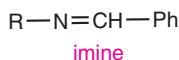
5. Une protéine est un polypeptide de très grande masse molaire (supérieure à $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les interactions susceptibles de s'établir au sein des protéines sont de trois types :

- des interactions de faible énergie : interactions de Van der Waals ;
- des interactions d'énergie moyenne : liaisons hydrogène ;
- des interactions très énergétiques : interactions électrostatiques.

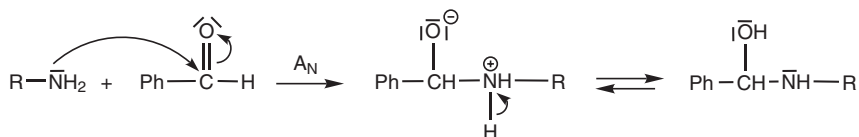
6 1.a. La fonction amine la plus basique de la lysine est celle dont le $\text{p}K_a$ est le plus élevé, c'est-à-dire celle de la chaîne latérale. C'est cette fonction amine qui réagit avec 1 équivalent de LiOH selon l'équation-bilan de la réaction acidobasique :



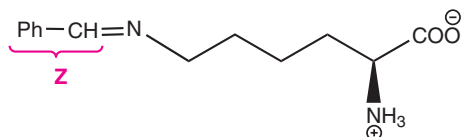
b. La formule développée du produit de la réaction entre une amine primaire $\text{R}-\text{NH}_2$ et le benzaldéhyde est :



Le mécanisme de la première phase de la réaction correspond à une addition nucléophile :



La formule développée de B est :



c. La réaction est effectuée à basse température (4 °C). Le produit majoritaire est celui qui se forme le plus vite : la réaction a donc lieu sous contrôle cinétique.

d. La nucléophilie est une notion d'ordre cinétique. Parmi les deux fonctions amines primaires de la lysine, la fonction la plus nucléophile est celle dont le doublet d'électrons libre est le plus accessible donc c'est la fonction amine de la chaîne latérale. Cela correspond bien à la fonction qui a réagi pour donner le produit B.

e. D'après le nombre de mole de chaque réactif, le réactif limitant est le produit B. On peut donc obtenir au maximum 0,10 mol de C. La masse molaire du produit C est :

$$M_C = 14 \times 12 + 20 + 2 \times 14 + 4 \times 16 = 280 \text{ g.mol}^{-1}$$

Le nombre de mole de produit C obtenu n_C est

$$n_C = \frac{10,0}{280} = 3,57 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

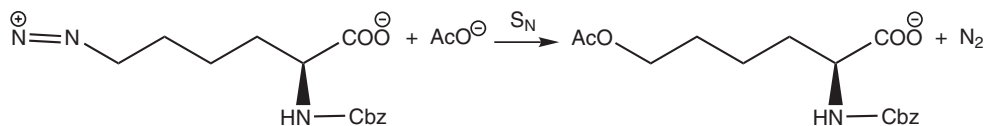
D'où le rendement :

$$\text{rendement} = \frac{n_C}{0,10} \times 100 = \frac{3,57 \cdot 10^{-2}}{0,10} \times 100 = 36 \%$$

f. L'intermédiaire réactionnel est le cation diazonium :



La dernière étape est une réaction de substitution nucléophile :

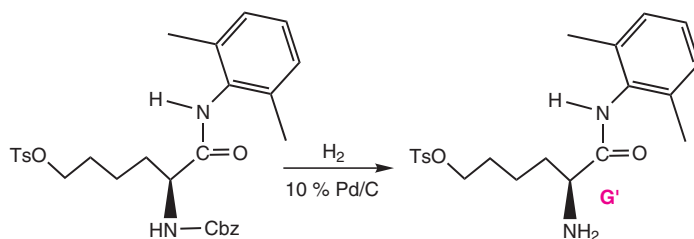


2. La fonction amide est formée lors de la transformation de D en E.

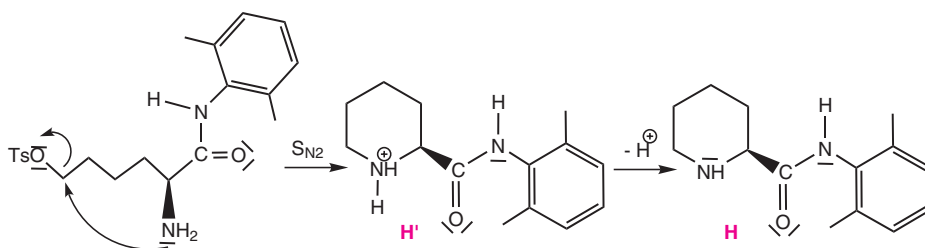
3. La réaction de passage de F à G transforme le groupe -OH en groupe -OTs, qui est un bon nucléofuge.

4.a. La réaction de transformation de G en H se déroule en plusieurs étapes.

- Il y a d'abord déprotection de la fonction amine pour obtenir G' :

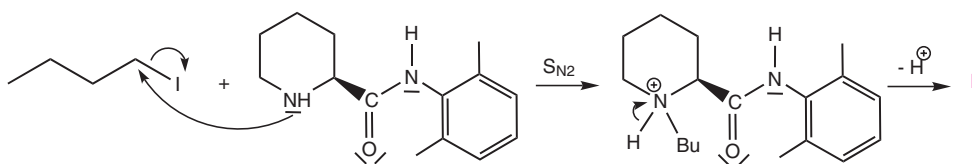


- Puis il se produit la réaction de cyclisation donnant H' :



La réaction de cyclisation s'effectue selon un mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire car la substitution se fait sur un atome de carbone primaire, $-\text{OTs}$ est un bon groupe partant et la fonction amine est un bon nucléophile. Cette réaction s'effectue avec inversion de Walden. Un seul stéréoisomère est obtenu : l'isomère (S). Les autres étapes de cette suite de réactions ne modifient pas la configuration de l'atome de carbone asymétrique.

- b.** La réaction d'alkylation est une réaction de S_{N} qui peut être effectuée à partir d'un halogénoalcane par exemple : l'iodobutane. L'ajout de pyridine ou de K_2CO_3 permet de piéger le proton libéré.



- c.** Lors de cette suite de réactions, la (S)-bupivacaïne est synthétisée à partir de la (S)-lysine. Si cette synthèse avait été réalisée à partir de la (R)-lysine, la (R)-bupivacaïne aurait été obtenue. C'est donc une synthèse stéréospécifique et plus particulièrement énantiospécifique.

- d.** L'appellation lévobupivacaïne signifie que cette substance est lévogyre. Le terme lévogyre est attribué à une substance dont la solution fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée qui la traverse vers la gauche. Le pouvoir rotatoire spécifique de la lévobupivacaïne est négatif.

Les polymères

Les polymères sont synthétisés par polyaddition et polycondensation. Les polymères vinyliques issus des monomères de type $(\text{CH}_2=\text{CHR})$ sont les plus nombreux. Les polymères préparés par polycondensation sont les polyesters, les polyamides etc... Du fait de leur taille, les polymères ont un comportement thermique « spécial » et des propriétés particulières à l'état solide. Enfin une multitude d'applications utilisent des polymères.

1. Généralités	684
1.1. Définitions	684
1.2. Structure des macromolécules	685
1.3. Polymolécularité des macromolécules	687
2. Synthèse des polymères	688
2.1. Polyaddition	688
2.2. Polycondensation	693
2.3. Procédés de polymérisation	696
3. Principaux polymères et domaines d'application	696
3.1. Classification des polymères	696
3.2. Mise en forme des polymères	697
3.3. Domaines d'application	697

1. GÉNÉRALITÉS

1.1. Définitions

Un **polymère** est un matériau constitué de macromolécules. Le terme **macromolécule** désigne une molécule de très grande taille formée par l'enchaînement d'un très grand nombre d'unités moléculaires de base appelées motifs constitutifs. Souvent, les termes polymère et macromolécule sont utilisés indifféremment.

Un **monomère** désigne les molécules à partir desquelles le polymère a été synthétisé. La réaction de synthèse des polymères est appelée réaction de polymérisation.

On distingue les homopolymères et les copolymères.

Un **homopolymère** est le résultat de la polymérisation d'un seul type de monomère.

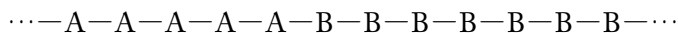
Exemple : si A est le monomère, $\cdots - A - A - A - A - A - A - A - A - \cdots$ est l'homopolymère noté également $-(A)_n-$ où n est nombre de motifs constitutifs.

Un **copolymère** résulte de la polymérisation simultanée de deux ou plusieurs monomères. Il est possible de former plusieurs types de copolymères à partir, par exemple, des deux monomères A et B :

– copolymère **alterné**

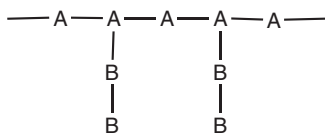


– copolymère **à bloc** (séquencé)



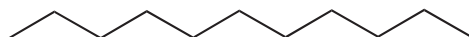
– copolymère **statistique** : les motifs A et B sont assemblés au hasard, sans organisation définie.

La succession des motifs et la composition du copolymère dépendent de la concentration de chaque monomère et de la réactivité de ces monomères envers la chaîne de polymère en croissance. Il est également possible de greffer un polymère sur un autre, c'est ce qu'on appelle un **copolymère greffé** :

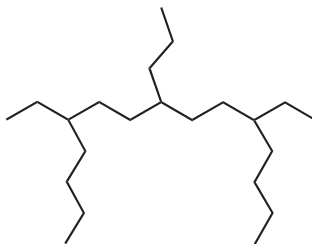


Les polymères peuvent être sous forme :

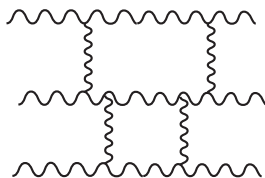
– de chaînes linéaires ; c'est le cas des **polymères linéaires** :



- de chaînes linéaires comportant des ramifications courtes (< 6 molécules) ou longues ; c'est le cas des **polymères ramifiés** :



- de chaînes reliées entre elles pour former un réseau tridimensionnel ; c'est le cas des **polymères réticulés** :

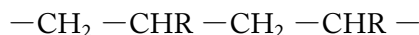


1.2. Structure des macromolécules

• Modes d'enchaînement des motifs : régiosélectivité

Pour les macromolécules formées à partir des alcènes, on distingue les monomères symétriques (exemple : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$) et les monomères dissymétriques (exemple : $\text{CH}_2=\text{CHR}$). Dans ce dernier cas, il existe plusieurs possibilités d'enchaînements en appelant l'atome de carbone portant le groupe R la tête du monomère et l'autre atome de carbone correspond à la queue du monomère.

- Enchaînement **régulier** ou **tête-à-queue** (noté TQ) :



- Enchaînement **irrégulier**

tête-à-tête (noté TT) : $-\text{CH}_2 - \text{CHR} - \text{CHR} - \text{CH}_2 -$

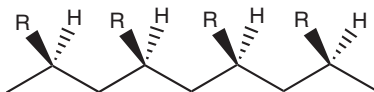
ou **queue-à-queue** (noté QQ) : $-\text{CHR} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHR} -$

En général, les réactions de polymérisation sont régiosélectives (formation de l'intermédiaire réactionnel le plus stable) et conduisent à un enchaînement tête-à-queue.

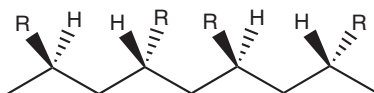
• Tacticité ou stéréorégularité de la chaîne macromoléculaire

Si on suppose que la chaîne carbonée principale est constituée de l'enchaînement tête-à-queue du motif $-\text{CH}_2 - \text{CHR}-$, l'atome de carbone portant le groupe R est asymétrique.

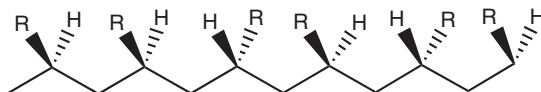
Si tous les atomes de carbone asymétriques ont la même configuration *R* ou *S*, on dit que le polymère est **isotactique**. Les substituants *R* sont situés du même côté du plan de la chaîne carbonée :



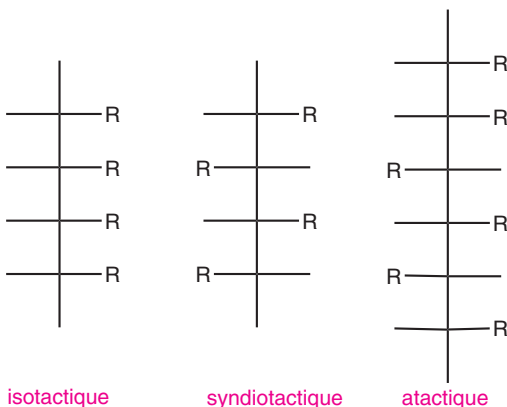
Si les atomes de carbone ont successivement les configurations *R* et *S*, le polymère est **syndiotactique**. Les substituants *R* sont alternativement situés de part et d'autre du plan de la chaîne carbonée :



Lorsque les substituants *R* sont distribués au hasard de part et d'autre de la chaîne carbonée, le polymère possède alors une structure irrégulière, on dit qu'il est **atactique** :



En représentation de Fischer, on a :



Les polymères isotactiques et syndiotactiques sont dits **stéréoréguliers**.

• Polymère à l'état solide

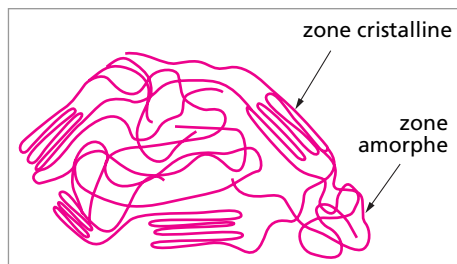
À l'état solide, la présence d'une organisation structurale des chaînes et l'existence d'interactions intermoléculaires fortes (nombreuses interactions de type van der Waals) entre les chaînes assurent un empilement régulier des chaînes. Cela a pour résultat l'apparition de zone ordonnée dite **zone cristalline**.

En revanche, lorsque les chaînes ne sont plus maintenues entre elles et peuvent adopter une conformation désordonnée, les chaînes sont enchevêtrées. Le polymère est alors dans un **état amorphe**.

Quand il y a coexistence de zones cristallines et de zones amorphes, le polymère est appelé polymère **semi-cristallin**.

Le taux de cristallinité χ_c d'un polymère est défini par la relation :

$$\chi_c = \frac{\text{masse des zones cristallines}}{\text{masse totale du polymère}}$$



Remarque : les polymères isotactiques et syndiotactiques étant stéréoréguliers peuvent cristalliser, tandis que les polymères atactiques sont des polymères amorphes.

Lorsqu'on chauffe un polymère 100 % amorphe, le solide dur et cassant se ramollit. La température T_g à laquelle ce phénomène se produit est appelée **température de transition vitreuse**.

Pour un polymère 100 % cristallin, l'élévation de température jusqu'à sa température de fusion T_f correspond à la désorganisation totale des chaînes dans les cristallites et s'accompagne d'une variation brutale de certaines propriétés physiques (viscosité, masse volumique) du matériau.

Un polymère semi-cristallin possède une température de transition vitreuse (T_g) et une température de fusion (T_f). À une température $T < T_g$ correspond l'**état vitreux** et à une température T telle que $T_g < T < T_f$ correspond l'**état caoutchoutique**.

1.3. Polymolécularité des macromolécules

Quand un polymère est synthétisé, on obtient généralement des macromolécules de tailles variées, le polymère est dit **polymoléculaire**. Les polymères sont donc caractérisés par des valeurs moyennes de masse molaire.

Chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre de motifs (DP_i) et a une masse molaire $M_i = M_o DP_i$ (où M_o est la masse du motif constitutif). On définit le **degré de polymérisation moyen en nombre** du polymère :

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum N_i DP_i}{\sum N_i}$$

avec N_i est le nombre de moles des chaînes macromoléculaires constituées de DP_i motifs. On peut ensuite calculer une masse molaire moyenne en nombre (qui est le rapport de la masse totale du polymère au nombre total de macromolécules) par les relations :

$$\begin{aligned}\overline{M}_n &= M_o \overline{DP}_n \\ \overline{M}_n &= \frac{\sum N_i M_i}{N_i}\end{aligned}$$

Par analogie, on définit le **degré de polymérisation moyen en poids** du polymère (DP_w), en remplaçant N_i par m_i = masse de l'ensemble des chaînes macromoléculaires constituées de DP_i motifs :

$$m_i = N_i M_i$$

$$\overline{DP_w} = \frac{\sum m_i DP_i}{\sum m_i}$$

La masse molaire moyenne en poids (M_w) est déterminée par les relations :

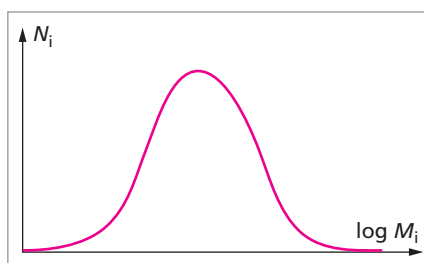
$$\overline{M_w} = M_0 \overline{DP_w}$$

$$\overline{M_w} = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i}$$

L'indice de polymolécularité est défini par

$$I_p = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$$

Dans le cas où $I_p = 1$, toutes les macromolécules ont même taille, le polymère est dit **isomoléculaire**. Pour un polymère **polymoléculaire**, c'est souvent la distribution des masses molaires qui est représentée (exemple ci-contre).



2. SYNTHÈSE DES POLYMÈRES

Il existe deux types de réaction de polymérisation : les réactions de polyaddition et les réactions de polycondensation.

2.1. Polyaddition

Les réactions de polyaddition correspondent à l'enchaînement successif et répété d'unités monomères. Ce sont des réactions en chaîne qui nécessitent la création d'un site actif (A^*) à partir duquel il y a croissance de la chaîne macromoléculaire. Ce processus se déroule en trois étapes.

Amorçage (ou initiation) : $A-A \rightarrow A^*$

Transfert : $A^* + M \rightarrow AM^*$

Propagation : $AM^* + M \rightarrow AMM^*$
 $AMM^* + M \rightarrow AMMM^*$ etc...
 soit $AM_{(n-1)}M^* + M \rightarrow A(M)_nM^*$

Terminaison (ou rupture) : $A(M)_nM^* + A(M)_mM^* \rightarrow A(M)_{n+m+2}A$ (par exemple)
 Selon la nature de l'amorceur utilisé pour créer le site actif, différents types de polymérisation sont mis en jeu.

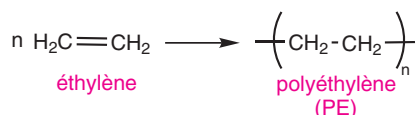
– si l'amorceur est une source de radicaux libres : polymérisation radicalaire ;

- si l'amorceur est un cation : polymérisation cationique ;
- si l'amorceur est un anion : polymérisation anionique ;
- si l'amorceur est un métal de transition : polymérisation Ziegler Natta.

La nature du monomère joue un rôle déterminant dans le choix du type de polymérisation.

Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est la plus utilisée au niveau industriel. Parmi les nombreux monomères polymérisés par voie radicalaire (tableau page 698), nous détaillons la synthèse du polyéthylène dont l'équation-bilan s'écrit :

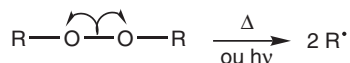


Comme les masses molaires des macromolécules sont en général très élevées, on néglige les extrémités des chaînes. Le mécanisme de la réaction est le suivant.

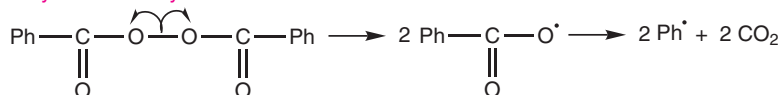
• Amorçage

Les amorceurs les plus couramment utilisés sont :

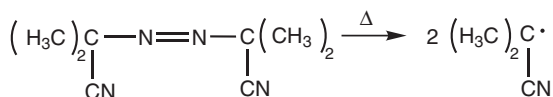
- les peroxydes



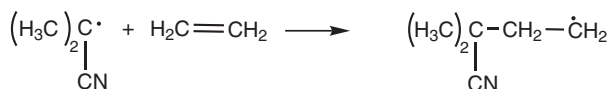
cas du peroxyde de benzoyle :



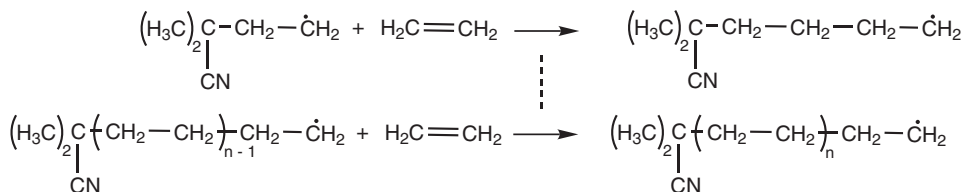
- l'azobisisobutyronitrile (AIBN)



• Transfert

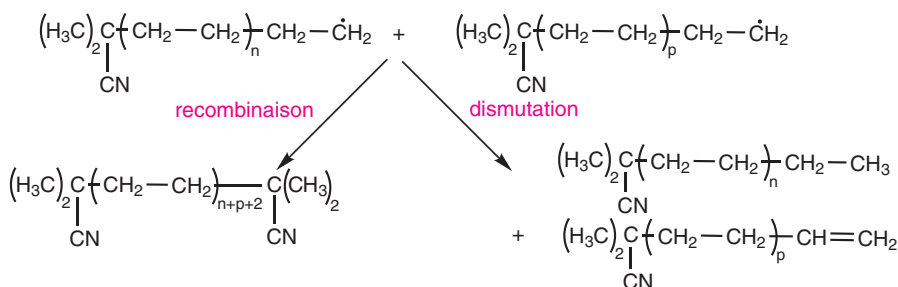


• Propagation

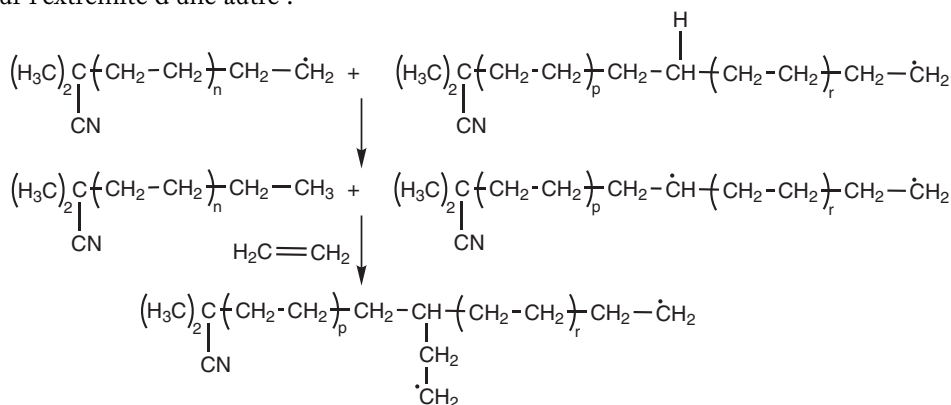


• Terminaison

En polymérisation radicalaire, il y a deux modes de terminaison possible : par couplage (combinaison ou recombinaison) et par dismutation.



En fin d'avancement de la réaction de polymérisation, il peut se produire des réactions de transfert au polymère qui correspondent au transfert d'un H^\bullet d'une chaîne en croissance sur l'extrémité d'une autre :



Cela a pour conséquence d'arrêter la croissance d'une chaîne et de former un nouveau radical plus stable (radical secondaire) sur une autre chaîne à partir duquel les réactions de propagation se produisent. Ces réactions induisent la formation de ramifications. En général, les polymères vinyliques synthétisés par voie radicalaire sont atactiques.

Polymérisation cationique

Les amorceurs habituellement utilisés en polymérisation cationique sont des acides de Brönsted (acide sulfurique, acide fluorhydrique) ou des acides de Lewis (AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4).

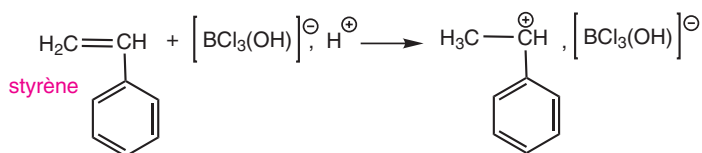
Les monomères concernés par ce type de polymérisation sont des alcènes porteurs de groupes substituant électrodonneurs (tableau page 698) comme le polystyrène. Le mécanisme de la polymérisation cationique se déroule selon les réactions :

• Amorçage

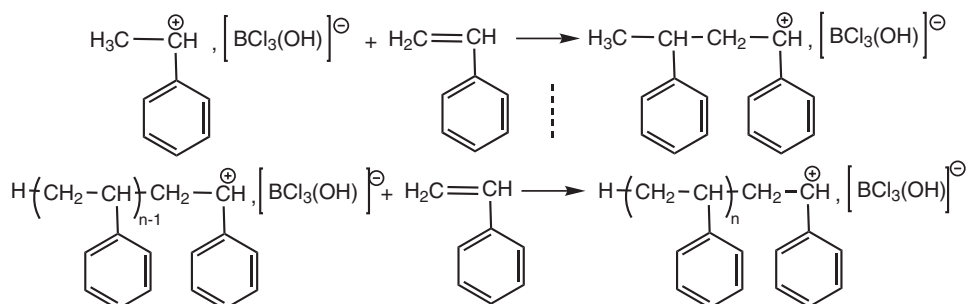


L'eau sert à former le proton et est appelée le coamorceur.

• Transfert

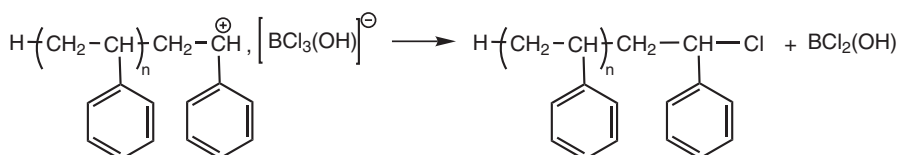


• Propagation



• Terminaison

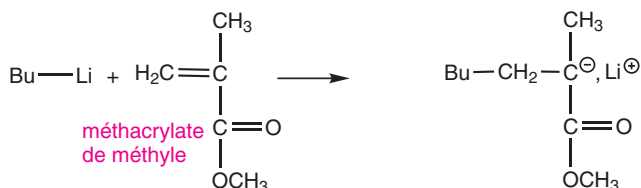
La réaction de terminaison n'est pas spontanée comme en polymérisation radicalaire. Une des réactions de terminaison possible est :



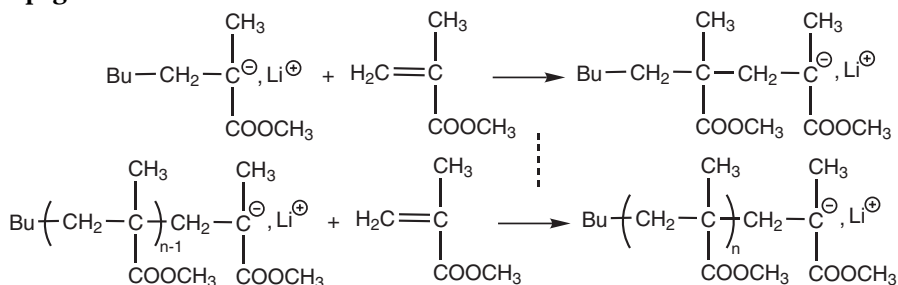
Polymérisation anionique

En polymérisation anionique, les amorceurs sont des amidures (NH_2^\ominus), des organométalliques (RLi) ou des alcoolates (RO^\ominus). Les alcènes sur lesquels ce type de réaction se produit contiennent des groupes électroattracteurs au voisinage de la double liaison (tableau p. 698) afin de stabiliser le carbanion. Le méthacrylate de méthyle (2-méthylprop-2-énoate de méthyle) est synthétisé par polymérisation anionique selon le mécanisme :

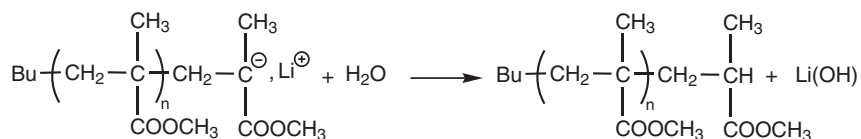
• Amorçage par le butyllithium noté BuLi



- Propagation

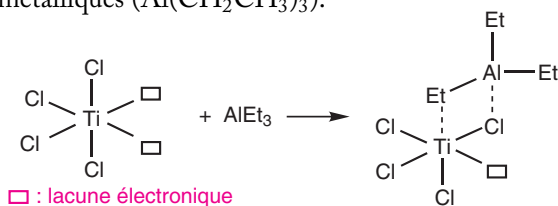


- **Terminaison** : comme en polymérisation cationique, la réaction de terminaison ne se produit pas spontanément. Elle peut être suscitée par l'ajout d'un générateur de proton :

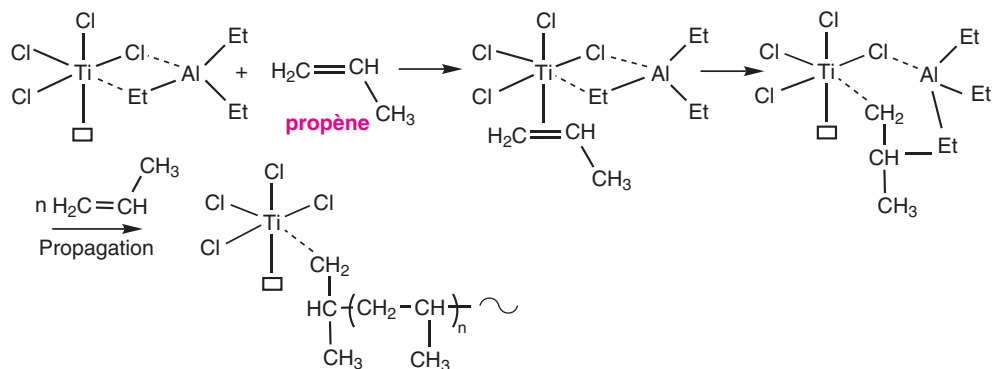


Polymérisation Ziegler Natta

La polymérisation Ziegler Natta, appelée également polymérisation anionique par complexes de métaux de transition ou polymérisation par coordination, est amorcée par des complexes. Le mécanisme réactionnel de cette polymérisation est encore controversé. Les complexes sont formés par réactions d'halogénures de métaux de transition (TiCl_4) avec des dérivés organométalliques ($\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$).



Il se forme une liaison de coordination entre le monomère et l'atome de métal de transition. La croissance de la chaîne se fait par insertion d'une molécule de monomère dans la liaison existant entre l'atome de métal et le monomère.



Ce type de polymérisation réalisée à partir des monomères vinyliques (tableau page 698) permet de synthétiser des polymères stéréoréguliers (syndiotactique ou isotactique).

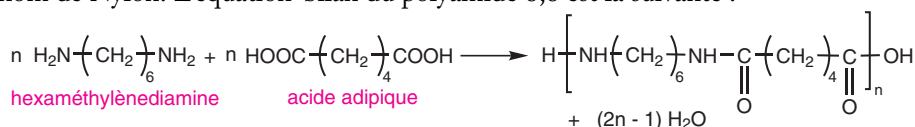
Remarque : pour toutes les polymérisations ioniques, en absence d'impuretés, il ne se produit pas de réactions de terminaison et le site actif existe jusqu'à épuisement du monomère. Si une nouvelle quantité du même monomère ou d'un autre monomère est introduite, la polymérisation se poursuit. On dit que le polymère est « vivant ». C'est une méthode pour synthétiser des copolymères à blocs.

2.2. Polycondensation

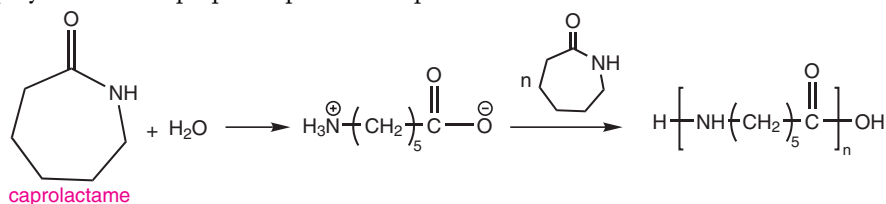
Les réactions de polycondensation concernent les monomères bifonctionnels et s'effectuent par étapes. L'enchaînement successif et répété d'unités monomères s'accompagne d'une réaction d'élimination de petites molécules entre les unités monomères. On classe les réactions de polycondensation par type de polymère.

Les polyamides

Lors de la synthèse des polyamides notés PA, il y a élimination d'une molécule d'eau entre une molécule d'acide carboxylique et une molécule d'amine avec formation d'une fonction amide. Les protéines qui sont des polyamides naturels ont été décrits dans le chapitre sur les composés azotés. Les polyamides synthétiques sont commercialisés sous le nom de Nylon. L'équation-bilan du polyamide 6,6 est la suivante :



Le polyamide 6 est préparé à partir du caprolactame :

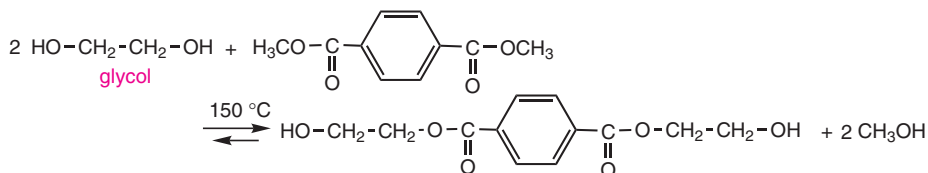


Les polyesters

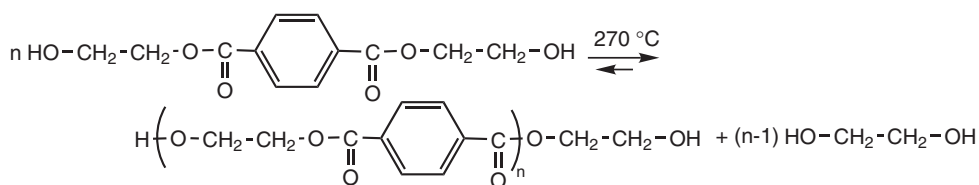
Les polyesters sont formés par condensation d'un diacide carboxylique avec un diol ou par une réaction de transestérification. On obtient soit des polyesters linéaires (structure bidimensionnelle), soit des polyesters réticulés (structure tridimensionnelle).

Le polyester commercial le plus important est le poly(éthylènetéréphthalate) noté PET et est synthétisé en plusieurs étapes.

1^{re} étape : réaction de transestérification

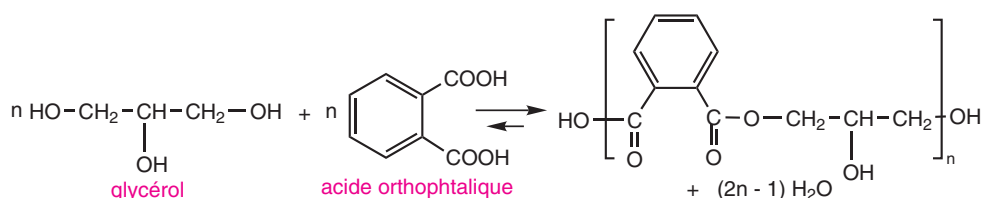


2^e étape : polycondensation

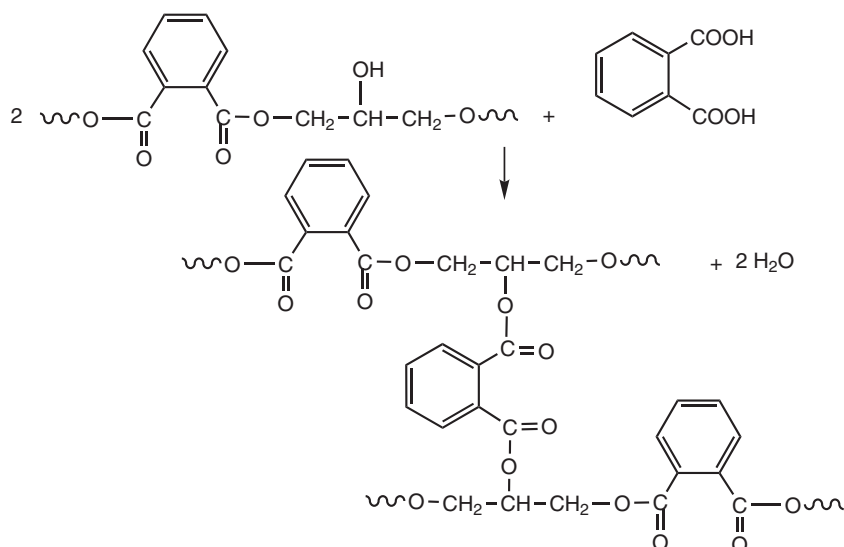


Les résines glycérophthaliques sont constituées de macromolécules tridimensionnelles obtenues par polycondensation d'un diacide avec un triol.

1^{re} étape : formation d'une macromolécule linéaire



2^e étape : réticulation des macromolécules

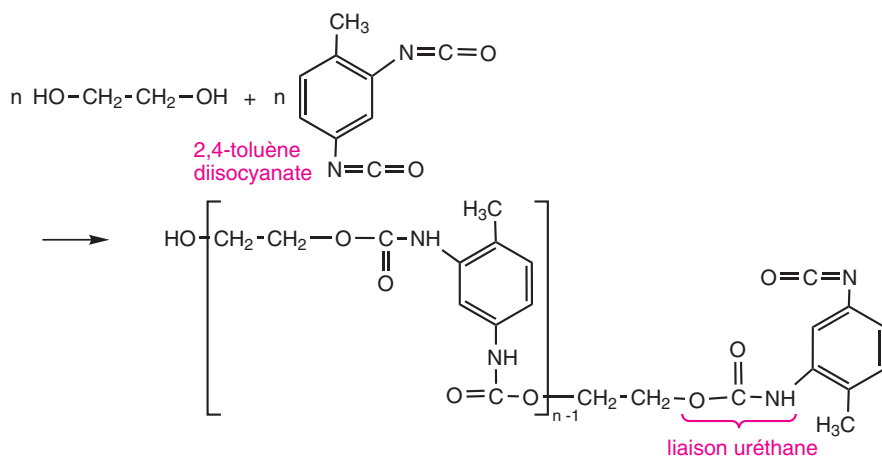


Les polyesters synthétisés à partir de l'acide lactique (acide 2-hydroxypropanoïque) sont utilisés comme fil de suture biodégradable.

Les polyuréthanes

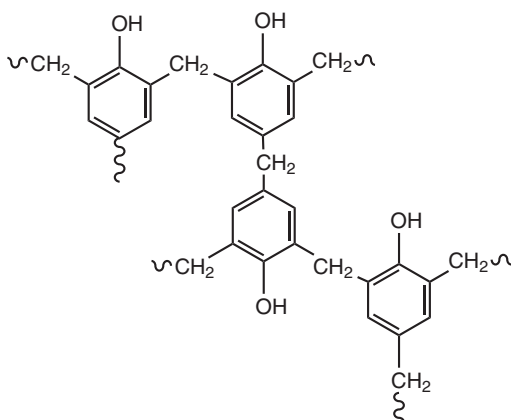
Les polyuréthanes sont préparés à partir de la polycondensation d'un diol avec un diisocyanate. Au cours de cette synthèse, il y a formation de la liaison uréthane sans qu'aucune

réaction d'élimination ne se produire.



Les phénoplastes et les aminoplastes

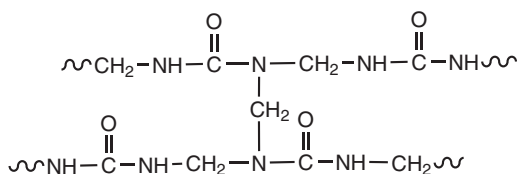
Les premiers objets en bakélite ont été fabriqués en 1909. La bakélite est le nom commercial des résines phénoplastes (ou polymères phénoliques) synthétisées à partir du phénol et du formaldéhyde. Le motif de la résine est le suivant :



La synthèse des aminoplastes est voisine de celle des phénoplastes. Les aminoplastes sont

préparés par polycondensation du formaldéhyde et de l'urée : $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$

Le motif de la résine obtenue est :



2.3. Procédés de polymérisation

Il existe quatre procédés de fabrication des macromolécules :

- polymérisation en solution : la plupart des polymères sont synthétisés selon ce procédé. L'utilisation d'un solvant organique permet de contrôler la viscosité du milieu réactionnel qui augmente au cours de la polymérisation ;
- polymérisation en masse : la réaction se produit sans solvant. L'amorceur est ajouté directement dans le monomère liquide ;
- polymérisation en suspension : un agent de suspension hydrosoluble disperse le monomère sous forme de gouttelettes dans de l'eau. L'amorceur est solubilisé dans les gouttelettes de monomère et la polymérisation se produit dans ces gouttelettes ;
- polymérisation en émulsion : un agent tensio-actif maintient des gouttelettes de monomères en émulsion dans un solvant aqueux et l'amorceur utilisé est soluble dans ce solvant et insoluble dans le monomère.

3. PRINCIPAUX POLYMÈRES ET DOMAINES D'APPLICATION

3.1. Classification des polymères

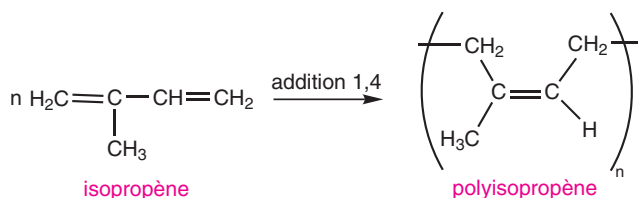
Les polymères sont habituellement classés suivant leurs propriétés en deux catégories.

Les matières plastiques

- Les **thermoplastiques** : ces polymères peuvent être refondus plusieurs fois sans altération de leurs propriétés physiques. Il est alors possible de fabriquer des objets après synthèse du polymère. Les thermoplastiques sont constitués de macromolécules linéaires.
- Les **thermodurcissables** : ces polymères ne peuvent pas être ramollis par la chaleur. Lors du chauffage, ils durcissent puis se carbonisent sans subir de fusion. Il est donc nécessaire de synthétiser ces polymères sous leur forme définitive. Les thermodurcissables sont constitués de macromolécules tridimensionnelles fortement réticulées.

Les élastomères

Ces polymères ont des propriétés élastiques. Certains élastomères sont des homopolymères ou des copolymères synthétisés par polyaddition à partir de diènes. Le caoutchouc naturel produit par l'hévéa est du polyisoprène ou poly(2-méthylbuta-1,3-diène) dans lequel tous les enchaînements sont situés du même côté de la double liaison carbone-carbone :



Comme il reste une double liaison, il est possible de réticuler les chaînes macromoléculaires en ajoutant par exemple du soufre élémentaire. Ce procédé est appelé **vulcanisation** du caoutchouc et correspond à la création de ponts disulfures entre les chaînes. Le taux de réticulation des élastomères est faible (environ 1 pontage pour 100 motifs).

3.2. Mise en forme des polymères

La fabrication d'objets à partir de plastiques constitue la plasturgie. La mise en forme des polymères dépend de leur nature. La transformation des thermoplastiques s'effectue par extrusion, injection, calandrage, thermoformage ou moulage. Dans tous ces procédés, la chaleur et la pression permettent de faire passer le polymère de l'état plastique à l'état fondu. Puis la mise en forme est réalisée dans un moule ou une filière. Après refroidissement, la matière est figée dans la forme désirée. L'objet peut ensuite subir une nouvelle mise en forme ou un broyage pour être recyclé.

Dans le cas des thermodurcissables, on synthétise un prépolymère qui sous l'effet de la chaleur, la pression et de l'ajout de certains produits (catalyseurs, amorceurs) se réticule directement sous sa forme définitive. L'objet est ensuite démoulé à chaud ou à froid lorsque la réaction est complète. Il ne peut pas être recyclé. Les techniques utilisées sont la compression ou le moulage.

Avant la mise en forme des polymères, des adjuvants sont ajoutés pour améliorer les propriétés de l'objet obtenu :

- des lubrifiants : pour faciliter le démoulage de l'objet ;
- des plastifiants : pour améliorer la souplesse du matériau ;
- des stabilisants (antioxydants) : pour éviter les dégradations par réactions chimiques ;
- des charges (fibre de verre, talc, calcaire) : pour augmenter la dureté aux chocs ;
- des colorants ;
- des fongicides et bactéricides.

3.3. Domaines d'application

Les domaines d'application des polymères de nature chimique différente sont donnés dans les tableaux suivants.

Tableau 17.1. Polymères synthétisés par polyaddition.


Abr.	Polymère	Type de polyaddition	Motif	Domaines d'utilisation
PE	polyéthylène basse densité	radicalaire	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	sacs plastiques, sacs poubelles, emballages alimentaires, flacons souples, feuilles plastiques pour serres
	polyéthylène haute densité	Ziegler-Natta		objets moulés, jouets, flacons rigides pour produits d'entretien, bouteilles de lait
PP	polypropylène	cationique Ziegler-Natta	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ CH ₃	tuyaux, pare-chocs, coques de valises
PS	polystyrène	radicalaire cationique anionique Ziegler-Natta	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ 	pièces moulées, gobelets, pots de yaourt
	polystyrène expansé			isolants thermiques et phoniques, emballages, pièces de tableaux de bords de voitures
PVC	polychlorure de vinyle	radicalaire	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ Cl	tubes, panneaux, pièces moulées, films transparents, bouteilles d'eau minérale, gouttières, gainages des câbles électriques, revêtements de sol, similicuir
PMMA	polyméthacrylate de méthyle	radicalaire anionique	$\text{---CH}_2\text{---C---}$ CH ₃ C=O O---CH ₃	matériaux transparents (<i>Plexiglas</i> , <i>Altuglas</i>), vitres, lentilles de contact, boîtiers de feux arrière de voiture
PAN	polyacrylonitrile	radicalaire anionique	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ CN	fibres textiles (<i>Orlon</i>)
PVAC	polyacétate de vinyle	radicalaire	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ O C=O CH ₃	colles et peintures "vinyliques" en dispersion aqueuse
PVAL	polyalcool vinylique	cationique	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ OH	films, encres, vernis
PTFE	polytétrafluoroéthylène	radicalaire	$\text{---CF}_2\text{---CF}_2\text{---}$	enduit de surfaces antiadhérent, isolant électrique, filtres résistant aux produits chimiques
PBR	polybutadiène	radicalaire anionique Ziegler Natta	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ CH=CH ₂ CH ₂ ~ CH=CH CH ₂ ~ CH=CH CH ₂ ~	pneumatiques, chambres à air, tuyaux, applications diverses du caoutchouc

Tableau 17.2. Polymères synthétisés par polycondensation.

Polymère	Domaines d'utilisation
polyamides	fibres textiles (<i>Nylon</i>), domaine médical
polyesters linéaires	fibres textiles (<i>Dacron</i> , <i>Tergal</i>)
polyesters insaturés	plaques ondulées, coques de bateaux, carrosseries, vernis, stratifiés
résines glycérophtaliques	peintures, vernis
polyuréthanes	mousses pour garnitures de voitures, sièges, revêtements de sols, isolations acoustiques
phénoplastes	poignées de casseroles et d'appareils électriques, interrupteurs, prises de courant
aminoplastes	colles pour panneaux de particules, revêtements pour meubles de cuisines

ÉNONCÉS

Exercice 1 Le polystyrène (d'après CAPES 1993)

1. On considère la molécule de styrène (phényléthylène ou phényléthène).
 - a. Représenter schématiquement la molécule. Dénombrer les électrons π .
 - b. La double liaison est dite conjuguée avec le noyau aromatique, expliquer. Les atomes sont-ils tous dans le même plan ?
2. L'application la plus importante du styrène est sa transformation en polymère.
 - a. Citer une utilisation courante du polystyrène.
 - b. La macromolécule formée est linéaire. Écrire le bilan global de la réaction. Préciser sur cet exemple ce que l'on appelle : polymère, motif et monomère.
 - c. Comment peut-on amorcer la polymérisation radicalaire du styrène ?
 - d. Décrire sommairement le mécanisme de la réaction de polymérisation. (On justifiera en particulier l'enchaînement des motifs en discutant de la stabilité des intermédiaires ; utiliser la méthode de la mésomérie.)
 - e. Combien de motifs renferme une macromolécule de polystyrène de masse molaire moyenne en nombre de 208 000 g/mol ?
 - f. Lorsque l'on souhaite rigidifier le polystyrène, on ajoute un peu de p-divinylbenzène au milieu réactionnel. Le polymère ainsi obtenu a une structure tridimensionnelle. Expliquer à l'aide d'un schéma.
- 3.a. Écrire le bilan de la réaction de l'acide sulfurique pur ou du trioxyde de soufre sur le 1-phényloctane. Sachant que l'on obtient qu'un seul isomère A, justifier brièvement la régiosélectivité de la réaction.
- b. Le produit A est un acide faible. Par action de la soude, on obtient un alkylsulfonate de sodium B. Justifier l'action détergente de B.
- 4.a. Le polystyrène est traité par l'acide sulfurique (ou par ClSO_3H , le produit final étant le même). Décrire schématiquement la structure de la résine échangeuse d'ions obtenue R_1 .
- b. Quels groupements ioniques apparaissent sur la résine lorsqu'elle est gorgée d'eau ?
- 5.a. Si la résine R_1 gorgée d'eau est plongée dans une solution de chlorure de sodium, il y a fixation sur les sites ioniques de la résine de certains ions, inversement certains ions de la résine sont libérés. Écrire l'équilibre d'échange.
- b. Une telle résine préalablement saturée en chlorure de sodium peut être utilisée pour le traitement des eaux dures. Par quel(s) ion(s) sont remplacés les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} ? Comment régénère-t-on la résine ?

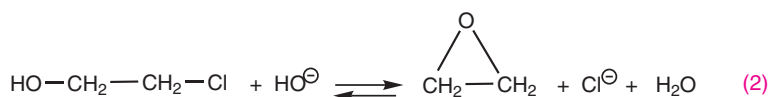
Exercice 2 L'oxirane (d'après CAPES 1995)

1. L'oxirane ou oxyde d'éthylène peut être obtenu en faisant réagir de l'acide m-chloroperbenzoïque sur de l'éthylène.

a. Écrire l'équation-bilan de la réaction.

b. Citer d'autre(s) réactif(s) pouvant être utilisés pour faire la même réaction.

c. Une des plus anciennes voies d'accès, encore exploitée pour fabriquer l'oxirane est le procédé dit "à la chlorhydrine". L'action du dichlore en présence d'eau sur l'éthylène conduit à la chlorhydrine, transformée en oxirane sous l'action d'une base forte selon les équations-bilans suivantes :



Proposer un mécanisme pour la réaction (1) en précisant la nature électrophile ou nucléophile des réactifs.

2. Le seul procédé industriellement exploité pour produire l'éthane-1,2-diol est l'hydratation de l'oxirane.

a. Cette réaction est souvent réalisée par catalyse acide. Écrire l'équation-bilan correspondante, puis, proposer un mécanisme pour cette réaction.

b. On isole souvent des sous-produits comme le 1,5-dihydroxy-3-oxapentane résultant de l'addition d'une molécule d'éthane-1,2-diol sur une deuxième molécule d'oxirane. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

3. Le polytéréphtalate d'éthylèneglycol ou PTE est un des plus importants polyesters utilisés dans la fabrication des fibres, de films et de résines. Il provient de la réaction entre l'éthane-1,2-diol et l'acide benzène-1,4-dicarboxylique ou acide téréphtalique.

a. En disposant de toluène, d'éthylène et de tout produit minéral, proposer une suite de réactions permettant la synthèse de l'acide téréphtalique.

b. Préciser le nom du mécanisme de la réaction entre l'éthane-1,2-diol et l'acide téréphtalique effectuée en milieu acide. Donner l'équation-bilan et la formule semi-développée du produit obtenu. Comment appelle-t-on ce type de réaction ?

4. Le glycérol et l'anhydride phtalique réagissent d'abord vers 250 °C pour former une structure linéaire fusible, puis progressivement on obtient une résine polymérique non fusible utilisable en peinture.

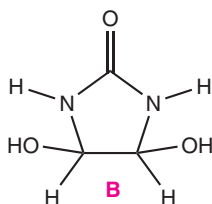
a. Donner la formule semi-développée et le nom du glycérol.

b. Indiquer le maillon élémentaire de la structure linéaire.

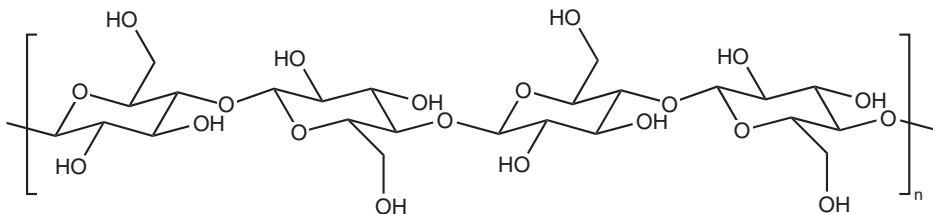
c. Pourquoi obtient-on une résine non fusible ?

Exercice 3 La DMDHEU (d'après CAPES 1995)

La condensation de l'urée ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$) avec l'éthanedial conduit à la 4,5-dihydroxyimidazolidin-2-one (composé B). Puis le traitement de B par deux moles de méthanal conduit à la 1,3-dihydroxyméthyl-4,5-dihydroxyimidazolidin-2-one ou DMDHEU.



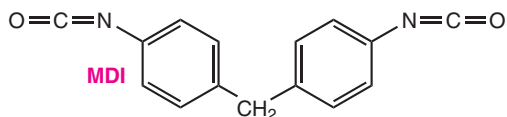
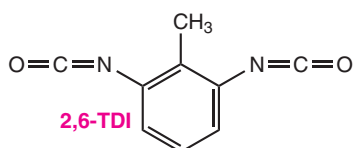
1. Proposer un mécanisme pour ces deux réactions.
2. Montrer qu'a priori, dans la molécule B, deux sites de nature différente peuvent réagir avec le méthanal. Sachant que la DMDHEU comporte quatre fonctions alcool, écrire sa formule semi-développée et proposer un mécanisme pour la réaction.
3. La DMDHEU est utilisée dans l'industrie textile pour rendre les tissus infroissables et irrétrécissables. Elle est utilisée pour réticuler la cellulose qui a pour formule :



- a. En quoi consiste l'opération de réticulation ?
- b. Préciser la nature des groupes chimiques de la cellulose pouvant intervenir dans la réticulation.

Exercice 4 Le polyuréthane (d'après CAPES 1998)

Les deux tiers de la consommation d'aniline en Europe de l'Ouest entrent dans la fabrication des diisocyanatotoluènes notés TDI et du 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane noté MDI. Par polymérisation, ces produits conduisent à la formation de mousses polyuréthanes.



1. Le 2,6-diaminotoluène est obtenu par hydrogénation catalytique du dérivé nitré correspondant, sous 60 bars et à 150 °C. On fait réagir ensuite le diaminotoluène dissous dans de l'orthodichlorobenzène, avec le phosgène COCl_2 , à pression atmosphérique et en augmentant peu à peu la température.

a. En partant du benzène, du chlorométhane et de tout composé minéral, expliquer comment on peut obtenir le 2,6-dinitrotoluène : préciser les réactifs utilisés, les conditions de réactions. Aucun détail relatif au mécanisme n'est demandé. Y a-t-il un risque à fabriquer ce genre de composés ? Justifier brièvement la réponse.

b. Donner la représentation de Lewis pour le phosgène. Est-ce un gaz toxique ? Savait-on le préparer au début du XX^e siècle ?

c. L'action du phosgène sur le 2,6-diaminotoluène conduit au TDI. Pour justifier la formation des groupes isocyanates, proposer un mécanisme faisant intervenir un intermédiaire instable qui conduit à la formation de l'isocyanate et de chlorure d'hydrogène.

d. Pour obtenir le MDI, on réalise d'abord la condensation de deux moles d'aniline avec du méthanal en milieu acide. Expliquer. Comme pour le TDI, le produit réagit ensuite avec le phosgène.

2. En représentant un composé comportant un groupe isocyanate par la formule simplifiée $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, écrire l'équation-bilan résultant de la réaction d'un isocyanate d'alkyle avec un alcool primaire. Cette réaction peut se rapprocher de l'estérification. Le composé organique obtenu est un uréthane. Donner sa formule générale.

3. L'hydrolyse d'un isocyanate d'alkyle permet de régénérer l'amine et un constituant gazeux.

a. Écrire l'équation-bilan.

b. Comment mettre en évidence le composé gazeux obtenu au laboratoire ? Décrire et expliquer brièvement les phénomènes observés. Qu'observe-t-on en présence d'un excès de gaz ?

4. On réalise la résine à partir du MDI et de l'éthane-1,2-diol.

a. Pourrait-on obtenir le polymère en remplaçant l'éthane-1,2-diol par l'éthanol ?

b. Dans l'industrie, la nature, la longueur de la chaîne hydrocarbonée sont en relation avec les propriétés physiques du produit obtenu. L'apport contrôlé d'eau permet d'assurer la transformation du matériau polymère en mousse. Pourquoi ?

c. Citer deux domaines d'utilisation des mousses polyuréthanes.

d. Décrire rapidement trois tests réalisés sur les polymères. Peut-on les faire exécuter par les élèves sur du polyuréthane ? Pourquoi ?

Exercice 5 L'acide adipique (d'après CAPES annulé 1994)

1. Industriellement, la préparation de l'acide adipique ou acide hexanedioïque, produit intermédiaire de la préparation du polyamide 6,6, débute par l'oxydation du cyclohexane par l'air en un mélange de cyclohexanol et cyclohexanone.

a. On considère la réaction de déshydratation intramoléculaire du cyclohexanol. Dans quelles conditions cette réaction a-t-elle lieu ? Écrire l'équation-bilan.

b. Si l'on effectue la même réaction avec le 2-méthylcyclohexan-1-ol, quel(s) produit(s) obtient-on ? Lequel d'entre eux est formé en plus grande quantité ? Pourquoi ?

2. Industriellement, la préparation de l'acide adipique se poursuit par l'oxydation du mélange cyclohexanol / cyclohexanone par l'acide nitrique. Cette réaction peut se faire au laboratoire à partir du cyclohexanol pur. Lors de l'ajout goutte à goutte du cyclohexanol dans l'acide nitrique bouillant, on constate l'apparition de vapeurs rousses.

a. Écrire l'équation-bilan de la réaction du cyclohexanol avec l'acide nitrique en supposant que l'acide nitrique est réduit uniquement en monoxyde d'azote.

b. Quelle est la nature des vapeurs rousses observées ? À quoi sont-elles dues ?

c. Citer une méthode permettant de vérifier la pureté du produit obtenu sachant qu'il est solide.

3. La synthèse du polyamide 6,6 se fait en trois étapes.

a. Fabrication de l'adiponitrile (ou hexanedinitrile) : l'adiponitrile était obtenu anciennement en faisant réagir l'acide adipique en fusion avec de l'ammoniac. La réaction a lieu en trois étapes : amination puis deux réactions de déshydratation successives. Écrire l'équation bilan de chacune de ces étapes.

b. Hydrogénation de l'adiponitrile : on fait réagir le produit obtenu précédemment avec de l'hydrogène à pression et température élevées en présence de catalyseurs. Écrire l'équation bilan de la réaction. De quel type de réaction s'agit-il ?

c. Passage au polyamide 6,6 : on fait réagir le produit obtenu dans la dernière réaction avec l'acide adipique. Écrire l'équation bilan de la réaction. Préciser le motif du polymère obtenu.

4.a. Un polymère peut être thermoplastique ou thermodurcissable. Que veulent dire ces deux termes ? Relier ces deux propriétés à la structure du polymère. Les polyamides sont-ils des thermoplastiques ou des thermodurcissables ?

b. Un grand nombre de polymères sont constitués de macromolécules plus ou moins repliées sur elles-mêmes, la cohésion étant assurée par des liaisons intermoléculaires. Citer deux types de liaisons intermoléculaires et les définir de façon simple. On donne les trois domaines d'énergies de liaison suivants : 1 à 8 kJ.mol⁻¹, 8 à 40 kJ.mol⁻¹, 200 à 800 kJ.mol⁻¹. À quel domaine appartiennent généralement les énergies des deux types de liaisons précédentes ?

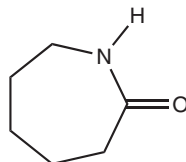
c. Lors de la fabrication industrielle du polyamide 6,6, après passage dans des filières, on obtient des filaments que l'on étire, ceci pour renforcer la cohésion des molécules entre

elles et augmenter la résistance mécanique du matériau. Quelles liaisons renforce-t-on ainsi ? Représenter ces liaisons par un dessin.

d. La température de fusion des polyamides est relativement élevée, de l'ordre de 180 à 250 °C. Si les liaisons intermoléculaires étaient moins fortes, cette température de fusion serait-elle plus élevée ou plus faible ?

Exercice 6 Le polyamide 6 (d'après CAPES 2000)

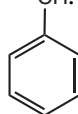
On donne la formule du caprolactame :



1. Écrire l'équation-bilan de l'hydrolyse du caprolactame. Quelle différence existe-t-il entre une réaction d'hydrolyse et une hydratation ?
2. Le composé obtenu, après hydrolyse du caprolactame noté A possède plusieurs fonctions chimiques. À quelle grande classe de composés chimiques appartient-il ?
3. Écrire l'équation-bilan de formation du polyamide 6 à partir de n molécules du composé A. Préciser le monomère, le motif du polymère. Sous quel nom est commercialisé ce polymère ? Citer une application de ce polymère.
4. Indiquer en le justifiant si la réaction de formation du polyamide est une réaction de polyaddition ou de polycondensation.
5. Quelle différence existe-t-il entre le polyamide 6 et le polyamide 6,6 ?

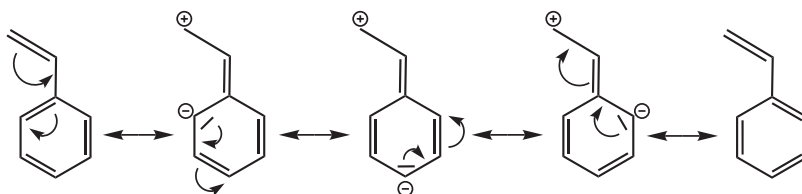
SOLUTIONS

1 1.a. La molécule de styrène a pour formule $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$. Elle possède 2 électrons π



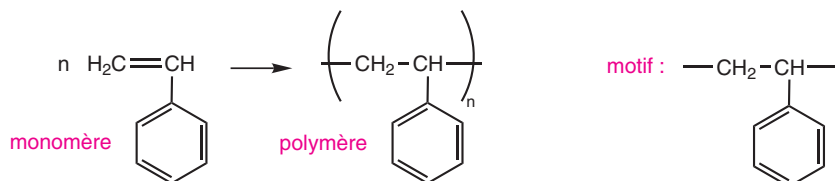
de la double liaison carbone-carbone et 6 électrons π du cycle aromatique, soit un total de 8 électrons π .

b. La double liaison est dite conjuguée car elle est séparée du cycle aromatique par une seule liaison simple. Les atomes sont tous dans le même plan puisque les électrons π de la double liaison carbone-carbone sont délocalisés avec les électrons π du cycle aromatique :



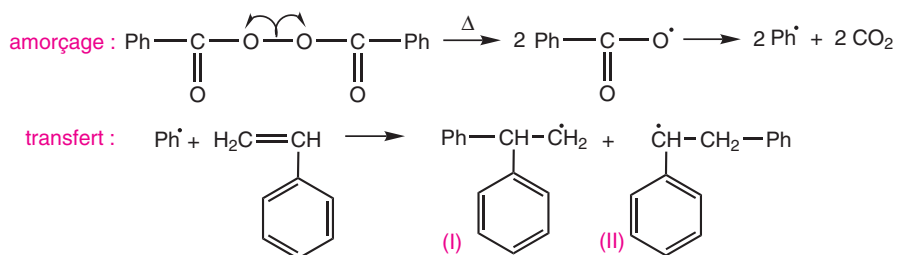
2.a. Le polystyrène peut être utilisé pour faire des gobelets, des pots de yaourt, des isolants phoniques et thermiques.

b. L'équation-bilan de la réaction est :

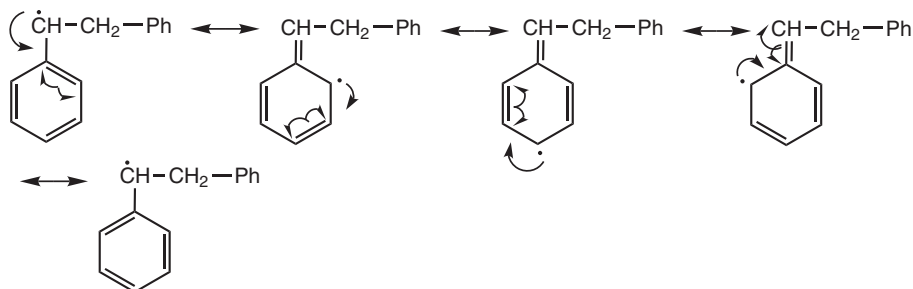


c. La polymérisation radicalaire du styrène est amorcée en utilisant du peroxyde de benzoyle ou de l'azobisisobutyronitrile (AIBN).

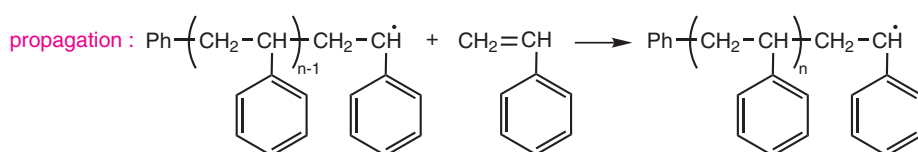
d. Le mécanisme de la réaction amorcée par le peroxyde de benzoyle est le suivant :



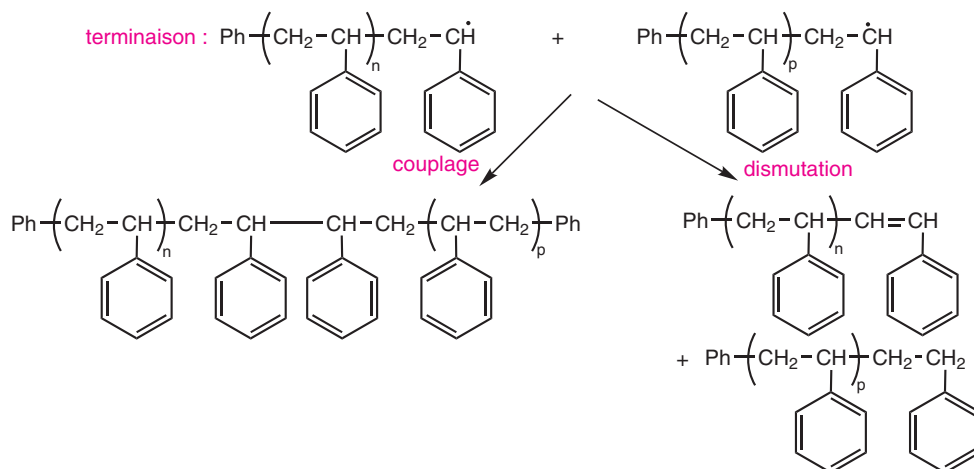
Le radical primaire (I) est moins stable que le radical secondaire (II). De plus, ce dernier est stabilisé par l'effet mésomère du cycle aromatique :



Donc la réaction de propagation se poursuit à partir du radical secondaire (II) :



La réaction de terminaison se produit soit par couplage-recombinaison (majoritaire dans le cas du polystyrène), soit par dismutation :



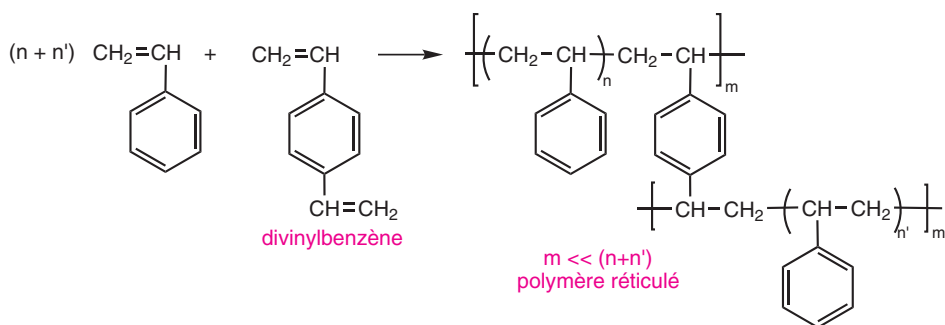
e. Le nombre de motifs d'une macromolécule de polystyrène est donné par son degré de polymérisation moyen en nombre défini par :

$$\overline{DP}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_o}$$

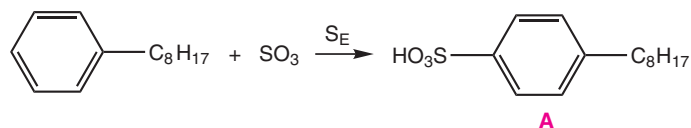
avec M_n : masse molaire moyenne en nombre ; M_o : masse du motif (ici égal à la masse molaire du monomère). Sachant que la masse molaire du styrène est 104 g/mol,

$$\overline{DP}_n = \frac{208\,000}{104} = 2\,000.$$

f. Le polymère tridimensionnel obtenu a pour structure :

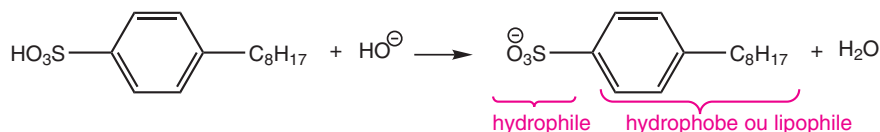


3.a. L'équation-bilan de la réaction est :



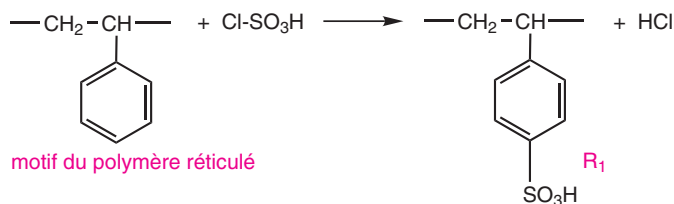
Lors de la S_E , le groupe alkyle du 1-phényloctane oriente la substitution en ortho et para. L'isomère para est majoritaire car ainsi l'encombrement stérique est plus faible.

b. Le produit A réagit avec la soude selon la réaction :

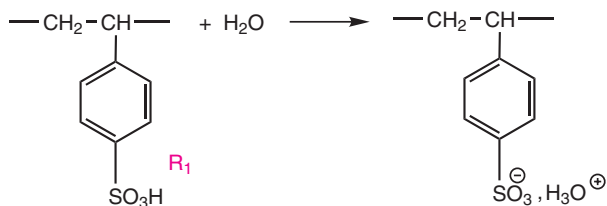


Le produit B est un composé amphiphile (il est constitué d'une partie hydrophile et d'une partie lipophile) qui peut former des micelles. Le mode d'action de B est identique à celui décrit pour les savons (voir exercice 7, chapitre 15).

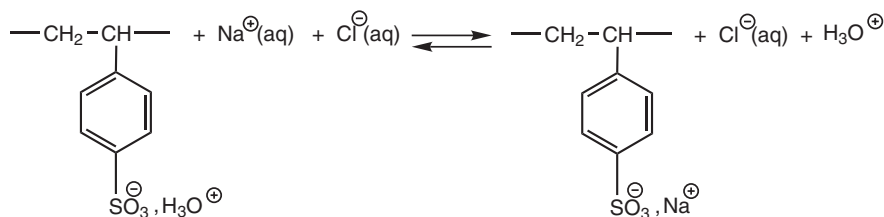
4.a. La structure de la résine obtenue R_1 est :



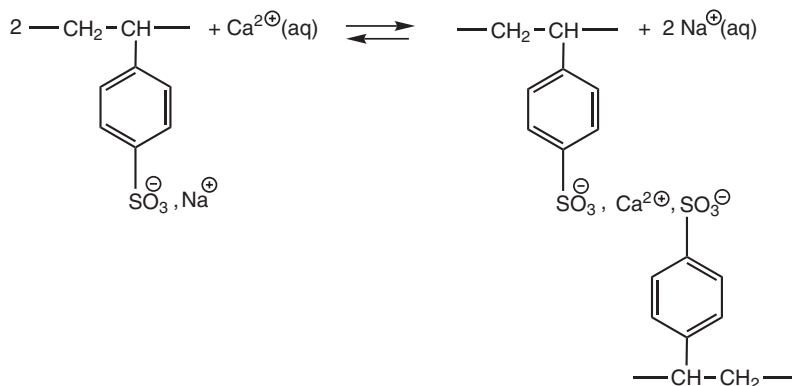
b. Le groupe ionique apparaissant sur la résine lorsqu'elle est gorgée d'eau est l'anion SO_3^\ominus :



5.a. Lorsque la résine R_1 gorgée d'eau est plongée dans une solution de chlorure de sodium, il s'établit un équilibre :

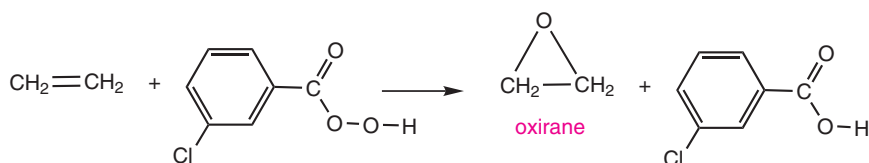


b. Lors du passage d'une eau dure sur cette résine, un équilibre d'échange d'ions s'établit :



Pour régénérer la résine, il faut faire passer une solution très concentrée en NaCl sur la résine pour déplacer dans le sens inverse l'équilibre décrit précédemment.

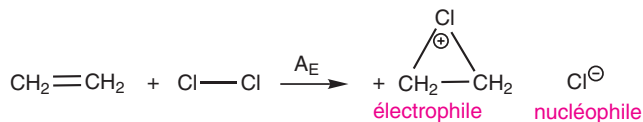
2 1.a. L'équation-bilan de la réaction de synthèse de l'oxirane est :



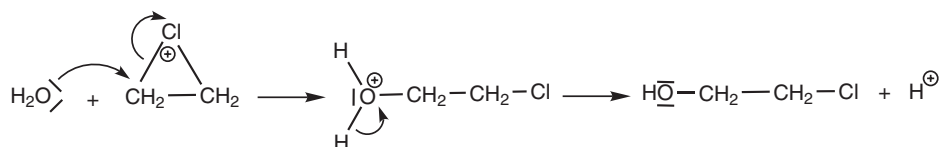
b. Les autres réactifs pouvant être utilisés pour synthétiser l'oxirane sont le dioxygène en présence d'oxyde d'argent ou l'eau oxygénée (H_2O_2).

c. Il y a deux mécanismes possibles pour la réaction (1).

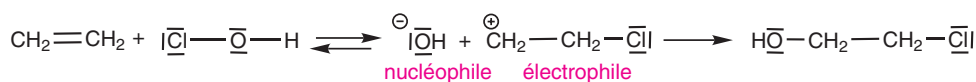
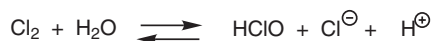
1^{er} mécanisme :



Comme l'eau est aussi un nucléophile :



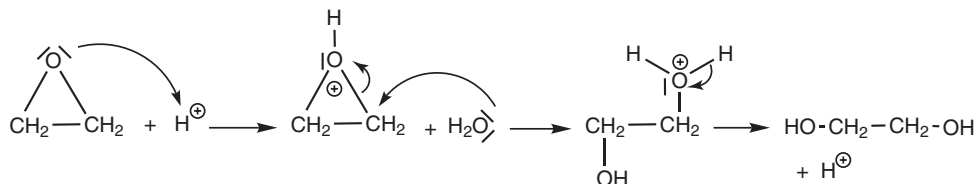
On risque d'avoir un mélange de produits : le 2-chloroéthanol et le 1,2-dichloroéthane.
2^e mécanisme :



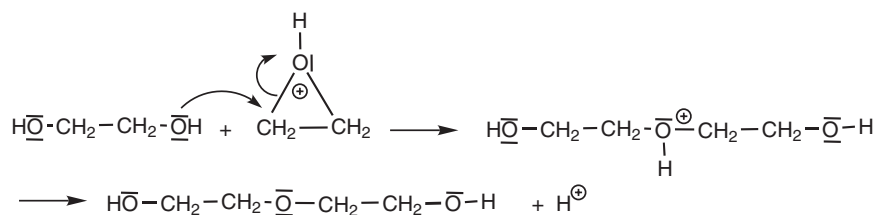
2.a. L'équation-bilan de la réaction d'hydratation de l'oxirane est :



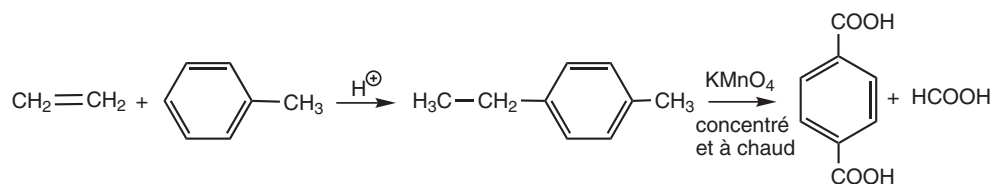
Le mécanisme de la réaction est :



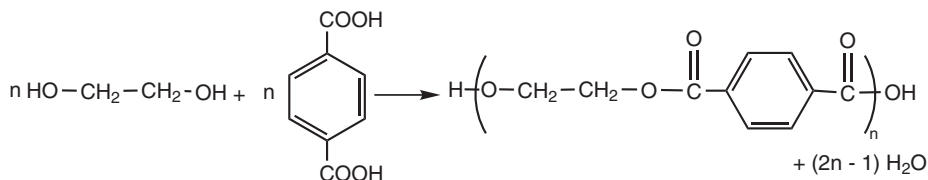
b. Le mécanisme de la réaction conduisant au 1,5-dihydroxy-3-oxapentane est le suivant :



3.a. La suite la plus simple de réactions permettant la synthèse de l'acide téréphtalique est :



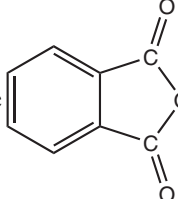
b. Il s'agit d'une réaction d'estérification. Comme l'éthane-1,2-diol et l'acide téréphthalique sont bifonctionnel il peut se produire une polyesterification selon l'équation-bilan :



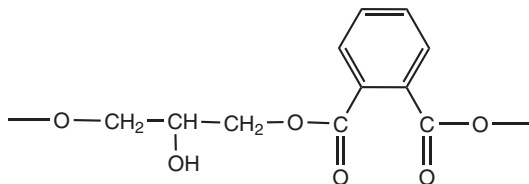
On dit que le polytéréphthalate d'éthylèneglycol est synthétisé par polycondensation.

4.a. Le glycérol est le propane-1,2,3-triol de formule : $\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$

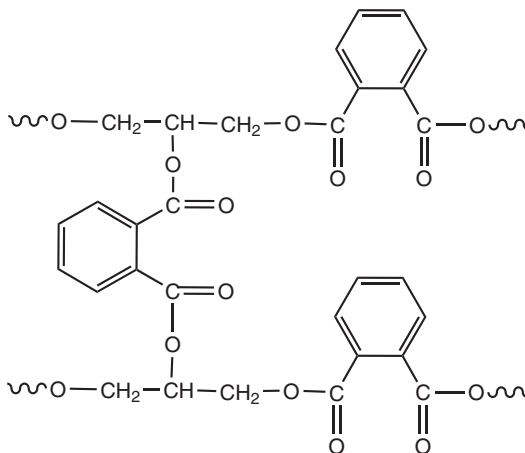
b. Pour obtenir un polymère de structure linéaire, seules les fonctions alcools primaires

réagissent avec l'anhydride phtalique de formule . Le maillon élémentaire

du polyester linéaire est :

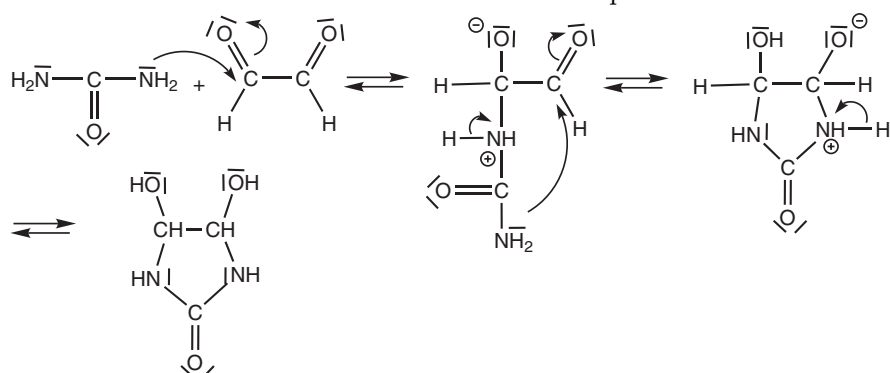


c. Après obtention d'un polymère linéaire, la fonction alcool secondaire peut réagir avec l'anhydride phtalique pour permettre la création de ponts entre les différentes chaînes macromoléculaires. Il y a réticulation des chaînes pour obtenir :

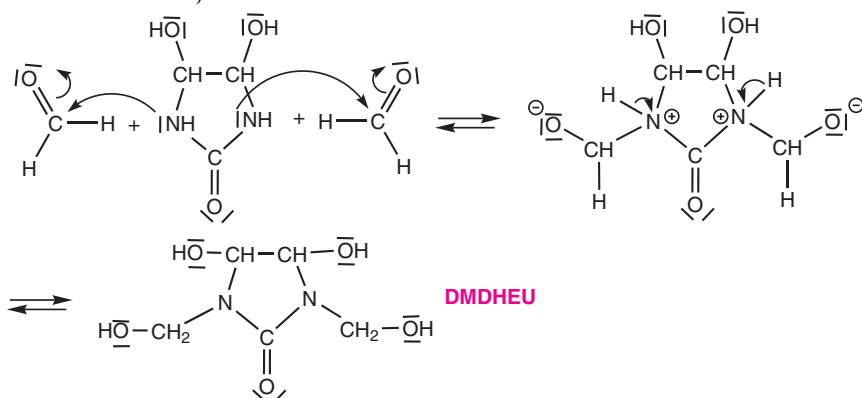


Le produit obtenu a une structure tridimensionnelle, c'est pourquoi il est non fusible.

3 1. Le mécanisme de la réaction de formation du composé B est :



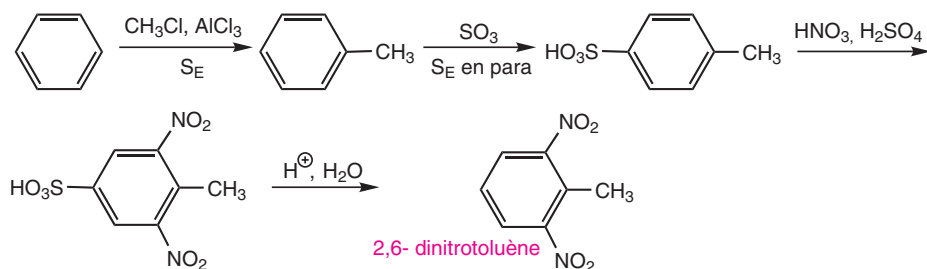
2. La molécule B contient deux types de site nucléophile : $-\text{OH}$ et $-\text{NH}$ pouvant réagir avec le méthanal. Comme il est précisé dans le texte que la DMDHEU comporte quatre fonctions alcool, le mécanisme réactionnel est :



3.a. L'opération de réticulation consiste à relier les différentes chaînes macromoléculaires entre elles pour former un réseau tridimensionnel.

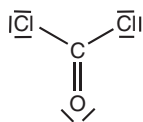
b. La cellulose est une macromolécule contenant des fonctions alcool. Il est possible de réaliser des réactions de déshydratation entre la DMDHEU et la cellulose. Il y aura formation de fonctions éther lors de la réticulation.

4 1.a. Le 2,6-dinitrotoluène est préparé selon la suite de réactions :



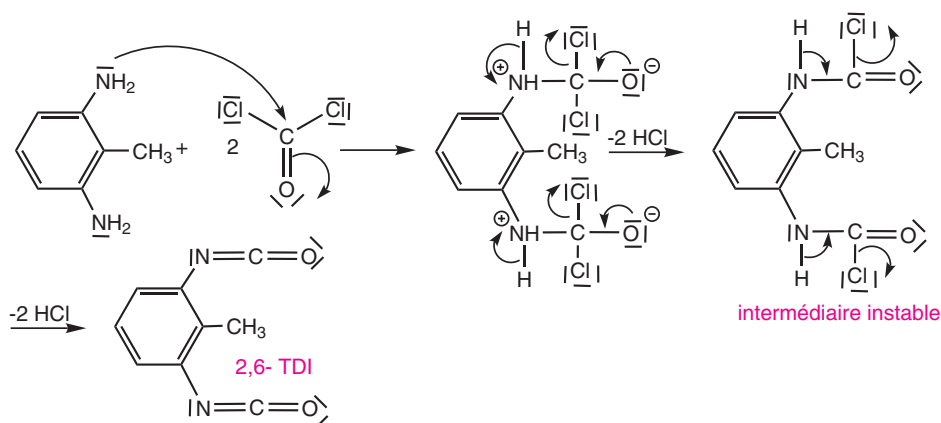
Si la nitration est effectuée directement sur le toluène, sans avoir préalablement fait une sulfonation, il peut se former du trinitrotoluène (TNT) qui est un explosif.

b. La représentation de Lewis du phosgène est :

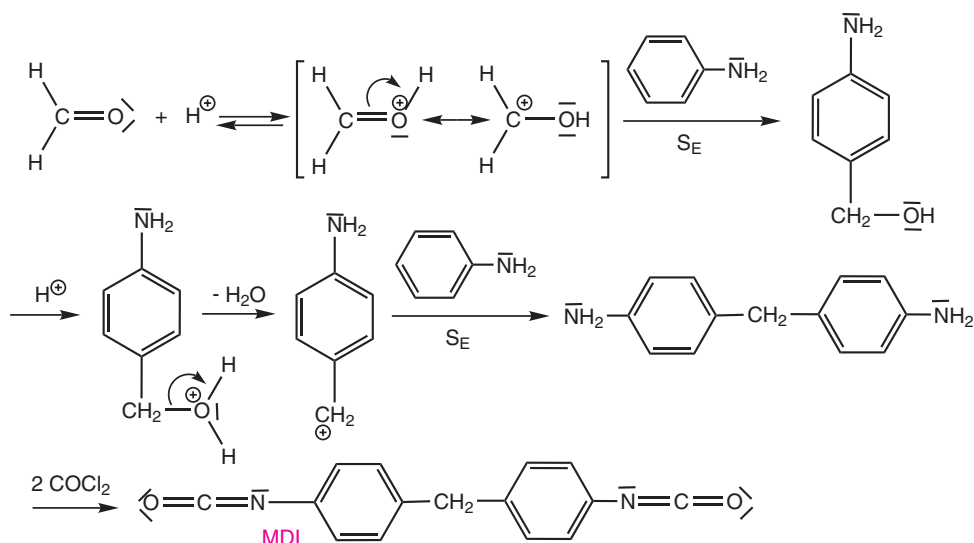


Le phosgène est un gaz toxique qui a été utilisé comme gaz de combat pendant la première guerre mondiale.

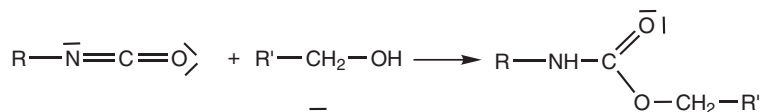
c. Le mécanisme de la réaction du phosgène avec le 2,6-diaminotoluène est :



d. La réaction de condensation de deux moles d'aniline avec du méthanal en milieu acide se déroule de la façon suivante :

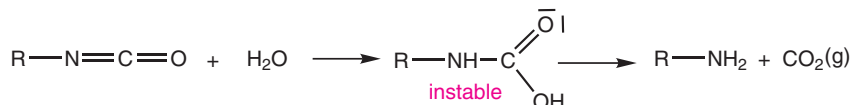


2. L'équation-bilan résultant de la réaction d'un isocyanate d'alkyle avec un alcool primaire est :



La liaison uréthane est : $\text{—NH—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O—} \end{array}$

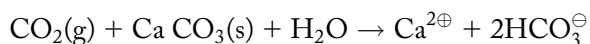
3.a. L'équation-bilan de la réaction d'hydrolyse d'un isocyanate d'alkyle est :



b. Le dioxyde de carbone peut être mis en évidence au laboratoire en faisant barboter ce gaz dans de l'eau de chaux.



Il se forme un précipité qui se redissout dans un excès de CO_2 et la solution redevient alors limpide :



4.a. Pour synthétiser un polymère, il faut utiliser des monomères bifonctionnels. Avec l'éthanol qui est monofonctionnel, il ne serait pas possible de synthétiser un polymère.

b. Lors de l'ajout d'eau, il se produit l'hydrolyse des fonctions isocyanate et la formation du gaz dioxyde de carbone qui permet l'expansion du polymère en mousse.

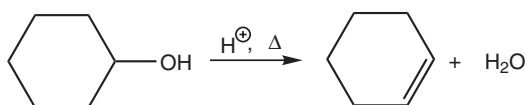
c. Les mousses polyuréthanes sont utilisées comme garniture pour les sièges des automobiles et comme isolant.

d. Les tests réalisés sur les polymères sont :

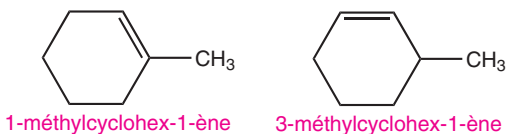
- le test de flamme pour observer la couleur de la flamme, la couleur des fumées, l'odeur, l'aptitude à fondre ;
- le test de solubilité dans différents solvants ;
- le test de flottabilité pour comparer la densité.

Il ne faut pas faire le test à la flamme avec le polyuréthane car sa combustion dégage du cyanure d'hydrogène HCN qui est très toxique.

5 1.a. La réaction de déshydratation intramoléculaire du cyclohexanol se produit à chaud en milieu acide. L'équation-bilan est :

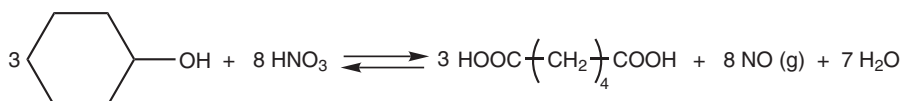


b. Les produits obtenus avec le 2-méthylcyclohexan-1-ol sont :

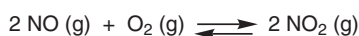


Le 1-méthylcyclohex-1-ène est obtenu en plus grande quantité car c'est l'alcène le plus substitué (règle de Zaitsev).

2.a. L'équation-bilan de la réaction du cyclohexanol avec l'acide nitrique est la suivante :

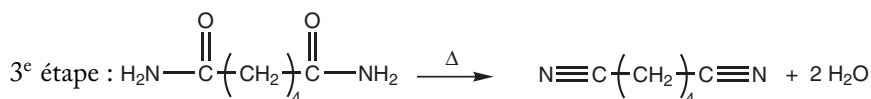
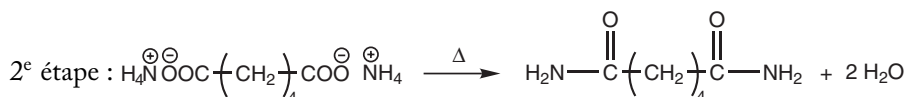
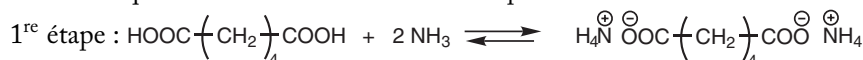


b. Les vapeurs rousses sont des vapeurs nitreuses composées d'un mélange de NO, NO₂ et N₂O₄.

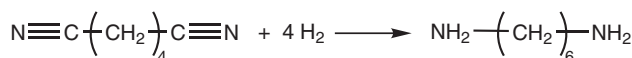


b. Pour vérifier la pureté du produit solide obtenu, son point de fusion est mesuré avec le banc de Köfler.

3.a. Les équations bilans de chacune des étapes sont les suivantes :

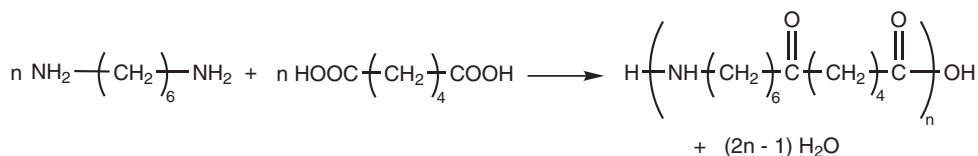


b. L'équation bilan de la réaction d'hydrogénation est :



Il s'agit d'une réaction d'addition.

c. L'équation bilan de la réaction de synthèse du polyamide 6,6 est :

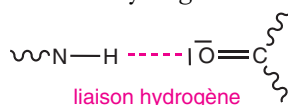


Le polyamide 6,6 a pour motif : $\text{—NH—(CH}_2\text{)}_6\text{—NH—C(=O)—(CH}_2\text{)}_4\text{—C(=O)—}$

4.a. Les thermoplastiques sont des polymères qui peuvent être refondus plusieurs fois sans altération de leurs propriétés physiques. Les thermodurcissables sont des polymères ne pouvant pas être refondus. Au contraire, ils durcissent et se carbonisent quand ils sont chauffés.

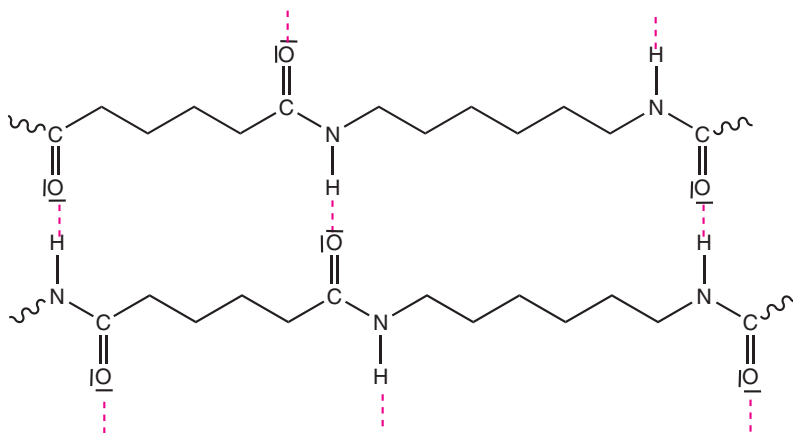
Les thermoplastiques sont des polymères linéaires tandis que les thermodurcissables sont des polymères réticulés. Les polyamides font partie des thermoplastiques.

b. Il existe les interactions intermoléculaires de van der Waals (correspondant à des interactions dipôle-dipôle) et les liaisons hydrogène :



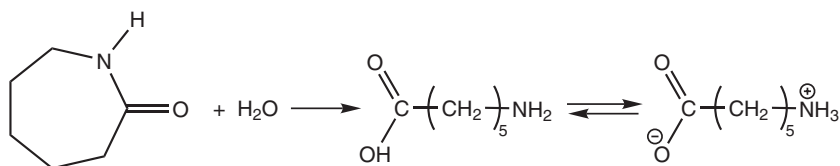
Le domaine d'énergie des liaisons de 1 à 8 kJ.mol⁻¹ est celui des interactions de van der Waals et celui de 8 à 40 kJ.mol⁻¹ correspond aux liaisons hydrogène.

c. Le procédé d'étirement des filaments renforce les liaisons hydrogène :



d. Lorsque les interactions intermoléculaires sont moins fortes, la cohésion du matériau est moins importante. Cela a pour conséquence une diminution de la température de fusion.

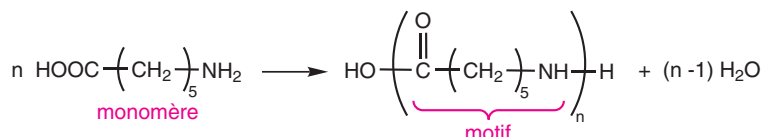
6 1. L'équation-bilan de l'hydrolyse du caprolactame est :



Une réaction d'hydrolyse correspond à une coupure de la molécule sous l'action de l'eau qui est le solvant. Une réaction d'hydratation correspond à l'addition d'une molécule d'eau sur un composé possédant une liaison multiple.

2. Comme le composé A obtenu à la question précédente possède la fonction acide carboxylique et la fonction amine, il appartient à la famille des acides aminés.

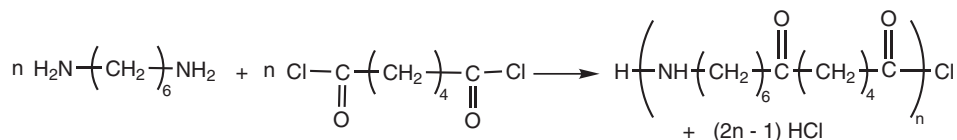
3. L'équation-bilan de formation du polyamide 6 à partir de n molécules du composé A est :



Ce polyamide est commercialisé sous le nom de Nylon 6. L'application de ce polymère est la fabrication de fibres textiles.

4. La réaction de formation du polyamide est une réaction de polycondensation.

5. Le polyamide 6 est synthétisé à partir d'un seul monomère bifonctionnel, tandis que le polyamide 6,6 est préparé à partir de deux monomères bifonctionnels, par exemple au laboratoire la réaction réalisée est :



Chimie industrielle

Ce chapitre regroupe des informations générales concernant les différents secteurs de l'industrie chimique et les aspects économiques qui s'y rapportent. Quelques synthèses de produit à la base de la chimie minérale sont détaillées. Quelques exemples de transformation de produits organiques à partir des matières premières issues du raffinage du pétrole sont présentés.

1. L'industrie chimique	720
1.1. Les différents secteurs de l'industrie chimique	720
1.2. Aspects économiques de l'industrie chimique	721
2. La chimie minérale industrielle.....	722
2.1. Synthèse de l'acide sulfurique.....	722
2.2. Synthèse de l'ammoniac	725
2.3. Synthèse de l'acide nitrique	729
2.4. L'industrie des engrais	731
2.5. La métallurgie du fer	735
3. La chimie organique industrielle	737
3.1. Les agroressources	738
3.2. La carbochimie	740
3.3. Pétrolochimie	741

1. L'INDUSTRIE CHIMIQUE

1.1. Les différents secteurs de l'industrie chimique

L'industrie chimique produit des substances par transformation de la matière issue des ressources naturelles. Le terme « industrie chimique » englobe un vaste secteur d'activité que l'on peut classer de plusieurs manières, comme par exemple suivant la nomenclature de l'INSEE en quatre domaines : la **chimie lourde**, la **chimie fine**, la **parachimie**, la **pharmacie**. D'autres secteurs utilisant des processus chimiques font également partie de l'industrie chimique tels que la métallurgie chimique, l'industrie des ciments, des verres, etc.

La **chimie lourde**, appelée aussi chimie de base, fabrique les produits de base et les composés intermédiaires de la chimie minérale et organique. Des exemples de composés intermédiaires de la chimie lourde sont regroupés dans les tableaux ci-dessous. Ces produits sont préparés en peu d'étapes, mais en très grande quantité (gros tonnages), dans des unités de production fonctionnant en continu, à partir de quelques dizaines de matières premières facilement accessibles. Les produits de la chimie lourde de bas prix et avec une faible valeur ajoutée regroupent : les engrais, les solvants, les carburants, les monomères, les fibres textiles, les plastiques et les caoutchoucs, etc.

1 ^{re} Acide sulfurique	8 ^e Soude	15 ^e 1,2-dichloroéthane
2 ^e Azote	9 ^e Dichlore	16 ^e Benzène
3 ^e Éthylène	10 ^e Propylène	17 ^e Chlorure de vinyle
4 ^e Oxygène	11 ^e Carbonate de sodium	18 ^e Dioxyde de carbone
5 ^e Ammoniac	12 ^e Urée	19 ^e Méthyltertiobutyléther
6 ^e Chaux	13 ^e Acide nitrique	20 ^e Éthylbenzène
7 ^e Acide phosphorique	14 ^e Nitrate d'ammonium	21 ^e Styrène

Exemples de composés intermédiaires de la chimie lourde (classés suivant les tonnages) produits aux USA (d'après « Chemical and Engineering News »).

Chimie minérale	Production mondiale (10 ⁶ tonnes)
Acide sulfurique	156
Ammoniac	100
Dichlore	44
Soude	42
Carbonate de sodium	33
Acide nitrique	61
Chimie organique	
Éthylène	79
Méthanol	21
Styrène	17
Oxyde d'éthylène	11

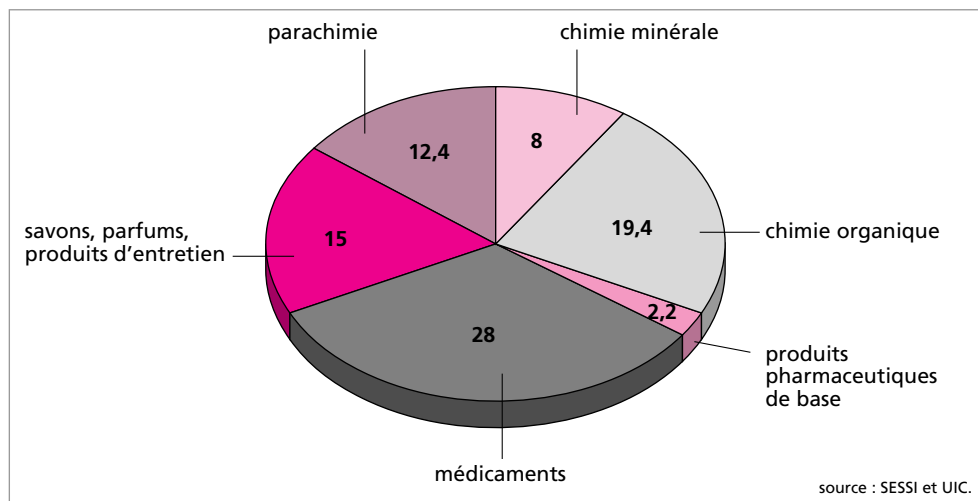
La **chimie fine** élabore des molécules plus complexes et en plus faible quantité, à partir des produits de la chimie lourde et d'extraits végétaux, dans des unités de production plus flexibles et adaptables à des besoins précis. La production de ces molécules s'effectue en plusieurs étapes successives à l'issue d'un investissement important en recherche et développement. Les produits de la chimie fine à haute valeur ajoutée peuvent avoir des prix élevés (principes actifs des médicaments).

La **parachimie** fabrique des produits ayant des propriétés particulières ou conditionne les produits issus de la chimie fine en vue d'applications spécifiques. Les produits de la parachimie dits produits de spécialité regroupent : les savons et détergents ; les produits de beauté ; les parfums, arômes et additifs alimentaires ; les colorants, encres, peintures, laques et vernis ; les produits d'entretien ; les colles et adhésifs ; les pesticides ; les surfaces sensibles pour la photographie ; etc.

La **pharmacie** est la principale production parachimique. Elle est classée à part du fait de sa spécificité. Elle correspond au conditionnement des principes actifs élaborés en chimie fine pour produire les médicaments et les autres préparations utiles à la santé des hommes et des animaux. Le développement d'un médicament nécessite 10 à 12 ans et coûte environ 80 millions d'euros avant d'être mis sur le marché.

1.2. Aspects économiques de l'industrie chimique

La production mondiale de l'industrie chimique a été de 1 878 milliards d'euros en 2001. Avec un chiffre d'affaires (CA) de 85 milliards d'euros en 2001, l'industrie chimique française (4,6 % CA) est le 2^e producteur en Europe (33,5 % CA) et au 5^e rang dans le monde, après les USA (24,9 % CA), le Japon (13 % CA), l'Allemagne (7,2 % CA) et la Chine (6 % CA). L'industrie chimique française a employé 236 milliers de personnes en 2002. La répartition du chiffre d'affaires en fonction de différents secteurs de l'industrie chimique est représentée sur la figure ci-dessous. La chimie permet la fabrication d'une multitude de produits améliorant la qualité la vie courante.



Exemple de quelques produits fabriqués grâce à l'apport de la chimie : batteries et écrans cristaux liquides (téléphone portable), airbag et pot catalytique (voiture), béton de polymères et peintures sans solvant (bâtiment), prothèses et patch transdermique, produits micro-encapsulés, polymères floculents (traitement des eaux), DVD, etc.

Les entreprises de l'industrie chimique sont soit des PME indépendantes spécialisées dans certains secteurs ou des grandes sociétés avec des ramifications internationales. Parmi les grands groupes, on peut citer notamment : Hoechst, Bayer, BASF, Unilever, DuPont De Nemours, Procter et Gamble, Dow, Atofina, Rhodia, L'Oréal etc... Une liste exhaustive des sociétés chimiques est disponible sur le site de l'Union des Industries Chimiques (www.uic.fr).

2. LA CHIMIE MINÉRALE INDUSTRIELLE

La chimie minérale de base concerne la transformation de matières premières courantes naturelles : l'air, l'eau, le chlorure de sodium, le gaz naturel, le calcaire, les phosphates, le sable, les minerais... Les principales filières de la chimie minérale de base sont regroupées sur la page suivante. On distingue plusieurs domaines :

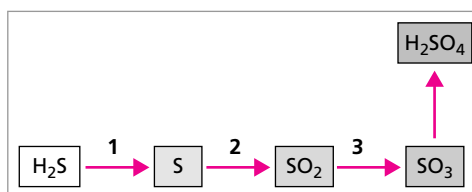
- la chimie du soufre, de l'acide sulfurique (produit de base ayant le plus fort tonnage) ;
- la chimie du chlore, de la soude et du sodium (déjà évoquée dans le chapitre sur l'électrolyse) interconnectée via le procédé Solvay avec le carbonate de sodium ;
- la chimie de l'azote, l'ammoniac, l'acide nitrique et les engrais ;
- la chimie du carbonate de calcium, de la chaux et des ciments...

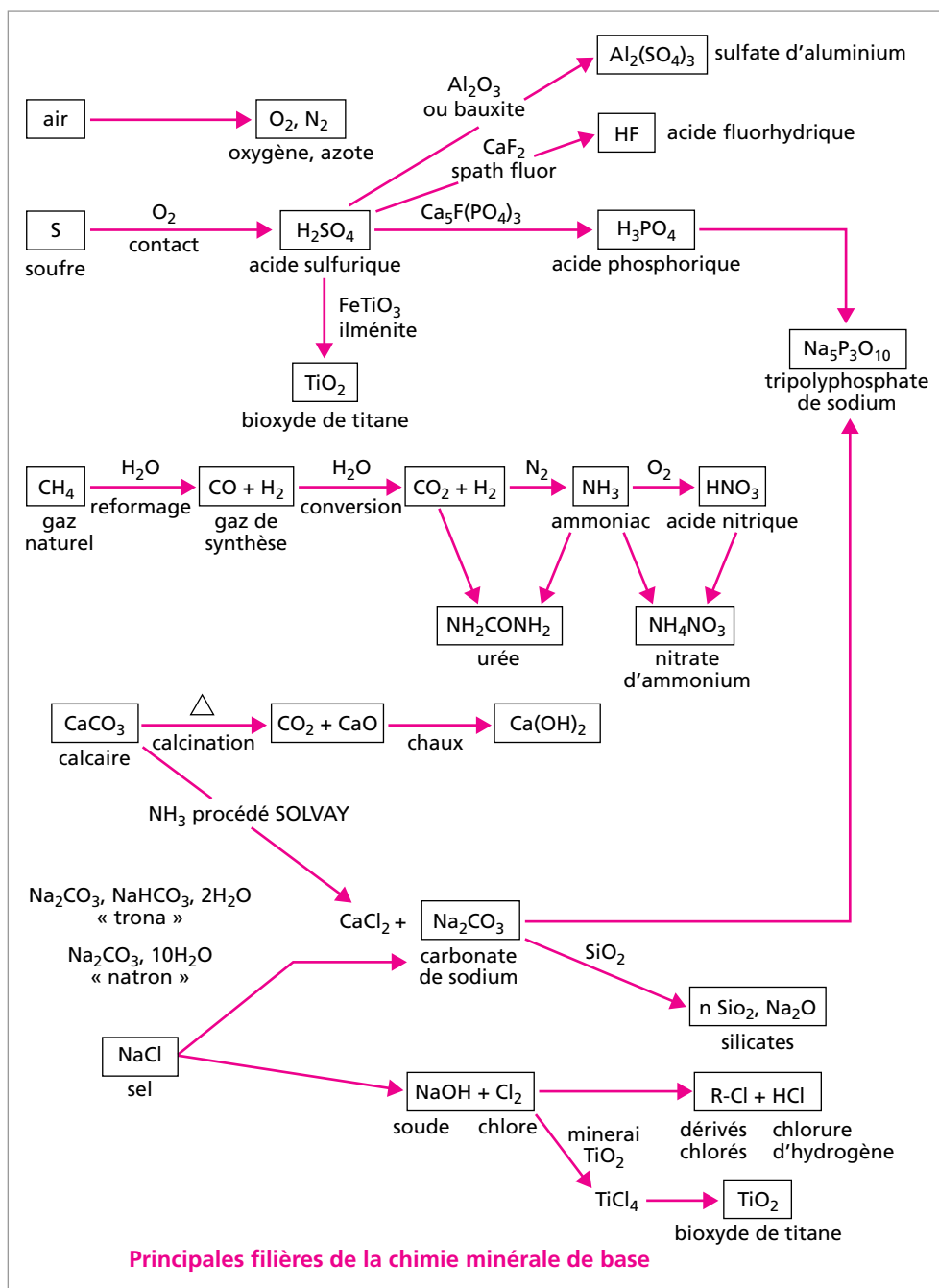
La chimie minérale industrielle produit : les acides et les bases minérales, les gaz comprimés et les engrais.

2.1. Synthèse de l'acide sulfurique

La **synthèse industrielle** de l'acide sulfurique se décompose en une succession de réactions d'oxydation pour aboutir à l'acide, où le soufre est à son degré d'oxydation maximal +VI.

La synthèse de l'acide sulfurique se fait actuellement selon le procédé dit « de contact » qui a supplanté l'ancien procédé dans les chambres de plomb. Les principales étapes de la synthèse industrielle de l'acide sulfurique sont représentées ci-dessus.



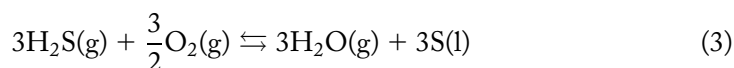


Il s'agit du schéma de la synthèse à partir du sulfure d'hydrogène, telle qu'elle est réalisée en France. Si la synthèse est effectuée à partir de gisements de soufre natif (comme c'est le cas aux USA, Pologne, Mexique), elle débute directement à l'étape n° 2. On peut également utiliser comme produit de départ des sulfures métalliques.

– Étape 1 : préparation du soufre par le procédé de Claus. Le sulfure d'hydrogène provient de la désulfuration du gaz naturel ou du pétrole. L'oxydation de H_2S se décompose en :



Soit l'équation-bilan de ces deux réactions :



avec $\Delta_r H^\circ_{298\text{ K}} = -518,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Un tiers de H_2S est brûlé avec de l'air suivant la réaction (1) au cours d'une réaction très exothermique. Le mélange obtenu est envoyé dans des réacteurs en série pour effectuer la réaction (2) qui se produit sur de l'alumine Al_2O_3 (comme catalyseur) vers 300°C .

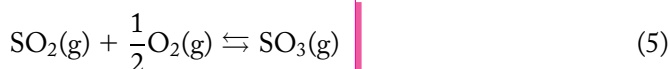
Le soufre liquide est obtenu avec une pureté de 99,95 %. Il est soit transporté tel quel dans des wagons citernes, soit stocké à l'état solide.

– Étape 2 : obtention de SO_2 par combustion du soufre en présence d'air. L'air utilisé est au préalable séché. La combustion se produit à environ 1000°C selon la réaction :



Cette réaction est encore très exothermique ($\Delta_r H^\circ_{298\text{ K}} = -296,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$). La chaleur dégagée est récupérée dans une chaudière.

– Étape 3 : conversion de SO_2 en SO_3 par le procédé de contact. C'est l'étape importante de la synthèse qui a pour équation-bilan :



avec $\Delta_r G^\circ(T) = -99 + 0,0876 T$ (en kJ.mol^{-1})

Les conditions de synthèse de SO_3 sont les suivantes : léger excès d'air (O_2 présent dans l'air alors que SO_2 est assez coûteux), pression de 1 bar, température de 430°C , catalyseur V_2O_5 , passage sur 4 à 5 lits (augmentation du taux de conversion).

L'équilibre (5) est favorisé par une augmentation de la pression ($\Delta \nu_{\text{gaz}} < 0$), mais défavorisé par une augmentation de la température (la réaction est exothermique). D'un point de vue cinétique, la vitesse de réaction est suffisante si $T > 500^\circ\text{C}$. Pour concilier les contraintes thermodynamiques et les contraintes cinétiques, il faut utiliser un catalyseur : V_2O_5 semi-conducteur riche en oxygène. Les réactifs gazeux sont adsorbés à la surface du catalyseur solide (catalyse hétérogène). Le mélange gazeux passe à travers plusieurs lits de catalyseur dans un convertisseur à étages, avec refroidissement des flux entre chaque passage.

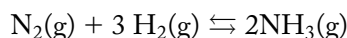
Le trioxyde de soufre produit est dirigé vers un absorbeur alimenté en acide sulfurique. En effet, il n'est pas directement soluble dans l'eau. Il réagit trop violemment avec formation d'un brouillard de gouttes acides difficiles à condenser (réaction très exothermique).

Dans l'absorbeur, il se forme un mélange binaire $\text{SO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ appelé oléum. Il existe deux qualités d'oléum : à 20 % (correspond à 20 g de SO_3 libre dans 100 g d'oléum) et à 65 %. Un ajout ultérieur d'eau à l'oléum permet d'obtenir de l'acide sulfurique à la concentration voulue.

Principales utilisations : l'acide sulfurique est un des produits de référence de l'industrie chimique industrielle ; il arrive en tête du classement des plus forts tonnages. L'acide sulfurique est utilisé à 45 % dans l'industrie des engrais, à 15 % pour la fabrication d'autres acides (HCl , HF , H_3PO_4), à 10 % pour la fabrication de pigments minéraux (TiO_2), 10 % pour produire des matières plastiques, élastomères, textiles artificiels, 12 % divers emplois en chimie minérale et organique de synthèse, 3 % pour le traitement de minerais, 5 % dans le traitement du pétrole, sucrerie, distillerie, papeterie...

2.2. Synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac est synthétisé à partir de l'équilibre :



C'est un équilibre homogène car tous les composés sont en phase gazeuse. Les paramètres intensifs de l'équilibre sont la température T , la pression P_t , et les pressions partielles p_{N_2} , p_{H_2} et p_{NH_3} . Il existe deux relations entre ces paramètres :

$$P_t = p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{NH}_3} \quad \text{et} \quad K(T) = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{P_0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2}}{P_0}\right) \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{P_0}\right)^3}$$

La variance du système est donc $v = 5 - 2 = 3$. Les données thermodynamiques de la synthèse de l'ammoniac sont les suivantes :

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
N_2	0,0	191,5
NH_3	-46,2	192,5
H_2	0,0	130,6

À 298 K, $\Delta_r H_{298 \text{ K}}^\circ = -92,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S_{298 \text{ K}}^\circ = -198,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
donc $\Delta_r G_{298 \text{ K}}^\circ = -33,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $K^\circ(298 \text{ K}) = 7.10^5$

La réaction est quantitative à 25 °C. L'expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction de la température s'écrit :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -92,4.10^3 + 198,3.T$$

Cette expression permet de déterminer la valeur de la température d'inversion pour laquelle $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$. On trouve $T_i = 467 \text{ K}$:

- pour $T < 467 \text{ K}$, réaction dans le sens $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$
- pour $T > 467 \text{ K}$, réaction dans la sens $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$

Influence de la température : la réaction de synthèse est exothermique, $\Delta_r H_{298\text{ K}}^\circ < 0$, elle est donc favorisée à basse température comme le montre l'étude de la température d'inversion.

Influence de la pression : la réaction s'effectue avec une diminution du nombre total de moles gazeuses. Une augmentation de la pression est, par conséquent, favorable à la synthèse de NH_3 .

Influence de la composition : le mélange de H_2 et N_2 en quantité stœchiométrique conduit à une quantité maximale d'ammoniac synthétisée. En effet, la pression à l'équilibre P_{eq} est la somme des pressions partielles :

$$P_{\text{eq}} = p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{NH}_3}$$

soit en différenciant :

$$dP_{\text{eq}} = dp_{\text{H}_2} + dp_{\text{N}_2} + dp_{\text{NH}_3}$$

À l'équilibre $dP_{\text{eq}} = 0$. On veut une quantité maximale de NH_3 donc

$$dp_{\text{NH}_3} = 0 \quad (1)$$

On obtient la relation :

$$dp_{\text{H}_2} = -dp_{\text{N}_2} \quad (2)$$

L'expression de la constante d'équilibre est :

$$K^\circ(T) = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 \cdot P_0^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}$$

En dérivant logarithmiquement, cette relation devient :

$$0 = \frac{2dp_{\text{NH}_3}}{p_{\text{NH}_3}} - \frac{dp_{\text{N}_2}}{p_{\text{N}_2}} - \frac{3dp_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}}$$

Par simplification, en utilisant les relations (1) et (2) :

$$p_{\text{H}_2} = 3p_{\text{N}_2}$$

Si cette relation est vérifiée à l'équilibre, elle est vérifiée à l'état initial puisque les réactifs disparaissent en quantités stœchiométriques.

À l'équilibre, la pression partielle d'ammoniac est maximale si les réactifs N_2 et H_2 , sont introduits initialement en proportions stœchiométriques.

Taux de conversion α en fonction de T et P : le taux de conversion est défini comme le rapport du nombre de moles ayant réagi sur le nombre de moles initial :

$$\alpha = \frac{n^{\text{disparue}}}{n^{\text{initiale}}}$$

Le nombre de moles à l'équilibre peut donc s'exprimer en fonction de α :

	$\text{N}_2 +$	3H_2	$= 2 \text{NH}_3$	n_{total}
état initial	n	$3n$	—	$4n$
équilibre	$n(1 - \alpha)$	$3n(1 - \alpha)$	$2n\alpha$	$n(4 - 2\alpha)$

On rappelle que d'un point de vue thermodynamique :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -92,4 \cdot 10^3 + 198,3 \cdot T$$

$$\text{soit } \ln K^\circ(T) = \frac{11\,113}{T} - 23,85$$

L'expression de $K^\circ(T)$ en fonction de α est :

$$K^\circ(T) = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 \cdot P_0^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 \cdot n_{\text{T}}^2 \cdot P_0^2}{n_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{T}}^2}$$

$$K^\circ(T) = \frac{4\alpha^2(4-2\alpha)^2 \cdot P_0^2}{27(1-\alpha)^4 \cdot P_{\text{T}}^2} = \frac{16}{27} \cdot \frac{\alpha^2(2-\alpha)^2}{(1-\alpha)^4} \cdot \left(\frac{P_0}{P_{\text{T}}}\right)^2$$

en posant

$$A = \sqrt{\frac{27}{16} K^\circ(T) \left(\frac{P_{\text{T}}}{P_0}\right)^2},$$

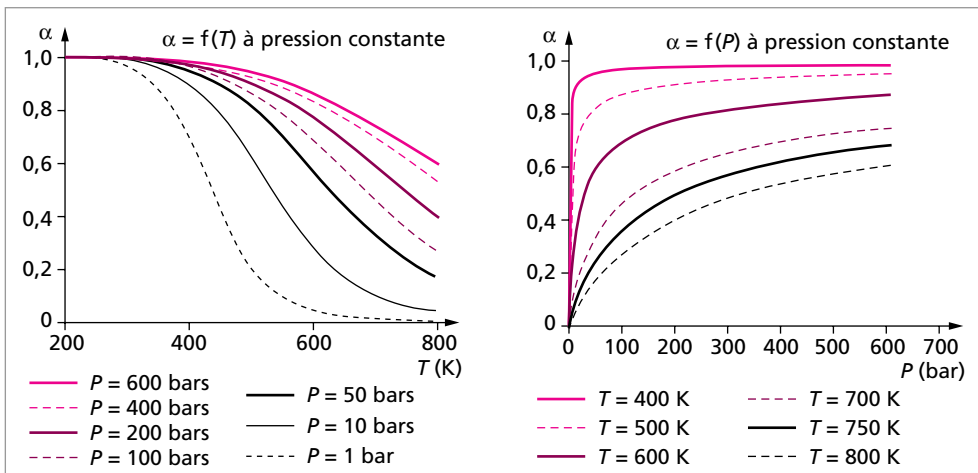
on simplifie l'équation :

$$\frac{\alpha(2-\alpha)}{(1-\alpha)^2} = A$$

La seule racine acceptable, comme $0 \leq \alpha \leq 1$, est :

$$\alpha = 1 - \sqrt{\frac{1}{A+1}}$$

Deux types de représentation sont utilisées, soit en fixant $P_{\text{T}} = \text{Cte}$ et en traçant $\alpha = f(T)$, soit en fixant $T = \text{Cte}$ et en traçant $\alpha = f(P_{\text{T}})$ (figures ci-dessous).



Cette étude confirme les tendances déterminées qualitativement : le taux de conversion est favorisé à basse température et à haute pression.

Aspect industriel de la synthèse : à basse température, la vitesse de formation de l'ammoniac est très faible mais elle augmente avec la température. La contrainte cinétique

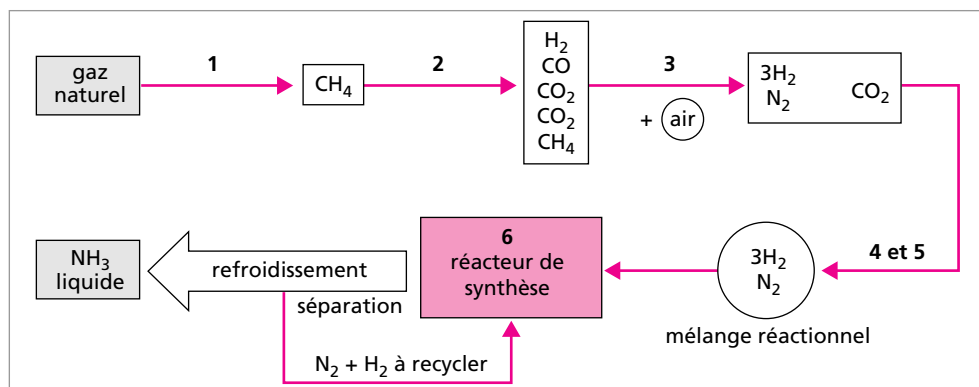
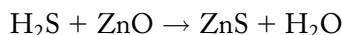
(température élevée) est donc opposée à la contrainte thermodynamique (basse température). Un catalyseur est donc utilisé pour augmenter la vitesse à basse température. Le catalyseur utilisé, dans l'industrie, est le fer α (sous forme de microcristaux). Il s'agit d'une catalyse hétérogène entre la surface du catalyseur solide et les réactifs gazeux.

De l'oxyde magnétique Fe_3O_4 est introduit dans le réacteur afin de le réduire *in situ* par l'hydrogène en fer α . Pour augmenter la durée de vie (temps d'utilisation) du catalyseur, sont ajoutés :

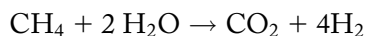
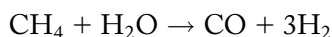
- Al_2O_3 , promoteur textural, qui accroît la surface spécifique du fer ;
- K_2O , promoteur structural, qui assure une plus grande stabilité et une plus grande activité (électronique) du fer. En résumé, le catalyseur utilisé est du fer α dispersé par les oxydes Al_2O_3 et K_2O .

Les différentes étapes de la synthèse industrielle de l'ammoniac sont schématisées ci-dessous. Les réactifs H_2 et N_2 sont obtenus respectivement à partir du méthane (ou d'hydrocarbures plus lourds) et à partir de l'air.

- Étape 1 : désulfuration du gaz naturel. Le gaz naturel contient essentiellement du méthane, mais également des dérivés soufrés. Le principal est H_2S qui est un poison des catalyseurs. Il doit être éliminé du gaz naturel soit par absorption avec une base (l'éthanolamine) au cours d'une réaction acido-basique, soit par combinaison avec de l'oxyde de zinc selon la réaction :

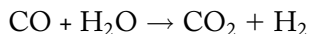


- Étape 2 : réformage du méthane. Le réformage du méthane est une oxydation partielle par la vapeur d'eau suivant les réactions :



- Étape 3 : conversion du monoxyde de carbone. Ce gaz est un poison des catalyseurs. Il est isoélectronique du N_2 et occupe les mêmes sites à la surface du catalyseur. La

conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone est effectuée par une réaction d'oxydation en présence de vapeur d'eau :



– Étape 4 : décarbonation. Le CO_2 , gaz acide, est éliminé du mélange réactionnel par lavage du gaz dans une solution basique contenant un carbonate alcalin. Il se produit la réaction suivante :



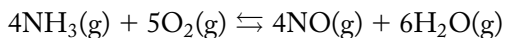
– Étape 5 : méthanation. Elle consiste à transformer le reliquat de $\text{CO}-\text{CO}_2$ en CH_4 .

– Étape 6 : synthèse de l'ammoniac. Les conditions industrielles de la synthèse de l'ammoniac sont les suivantes : mélange des réactifs en proportions stœchiométriques, pression comprise entre 200 et 300 bars, température d'environ 450°C et catalyseur $\text{Fe}\alpha$. Le réacteur de synthèse est un cylindre d'environ 20 m de haut et de 1 à 2 m de diamètre, contenant plusieurs tonnes de catalyseur. Le mélange gazeux sortant du réacteur contient environ 20 % d'ammoniac. La séparation de l'ammoniac du milieu réactionnel se fait à haute pression par refroidissement du mélange. L'ammoniac est liquéfié, et le restant de $\text{N}_2 + \text{H}_2$ gazeux est renvoyé à l'entrée du réacteur.

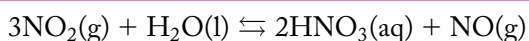
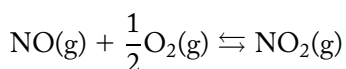
Principales utilisations : l'ammoniac sert de matière première dans l'industrie des engrais azotés (à 80 %), la synthèse de l'acide nitrique, la fabrication de Na_2CO_3 (procédé Solvay), des explosifs (NH_4NO_3), la synthèse de l'hydroxylamine NH_2OH , de l'hydrazine N_2H_4 , la synthèse des amines, des amides, des nitriles, des détergents, fluide frigorigène dans l'industrie thermique.

2.3. Synthèse de l'acide nitrique

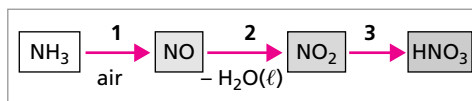
Réaction de synthèse : l'acide nitrique HNO_3 est l'oxacide de l'azote dans lequel N est à son degré d'oxydation le plus élevé +V. Il est donc obtenu par oxydation de composés azotés de degrés inférieurs. A priori, on pourrait oxyder directement le diazote de l'air, source inépuisable, par le dioxygène, mais cette réaction a un rendement extrêmement médiocre. La seule voie industrielle possible utilise la réaction d'oxydation de l'ammoniac par le dioxygène. Cette étape déterminante est connue sous le nom de la réaction d'Ostwald dont l'équation-bilan est :



Cette réaction forme du NO qui est successivement transformé en NO_2 puis en HNO_3 selon les réactions :

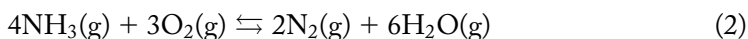
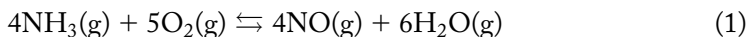


Procédé industriel : les principales étapes de la synthèse industrielle de HNO_3 sont représentées ci-contre.



– Étape 1 : synthèse de NO. C'est l'étape la plus importante de la synthèse de HNO_3 .

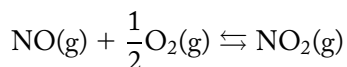
Il existe deux réactions en concurrence :



L'étude thermodynamique montre que c'est la réaction (2) qui est favorisée et le produit obtenu lors de l'oxydation de l'ammoniac est alors le diazote, qui est plus stable.

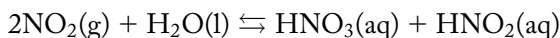
Grâce à l'emploi d'un catalyseur approprié, la vitesse d'obtention de NO au détriment de N_2 augmente fortement. Industriellement, le catalyseur utilisé est le platine sous forme de toile (plus grande surface utile). Pour augmenter sa tenue mécanique et son activité catalytique, il contient 5 à 10 % de rhodium. Les conditions de synthèse de NO sont les suivantes. Proportions : 1 volume de NH_3 pour 10 volumes d'air, une pression de 4 bars, une température de 800 °C et un catalyseur, le platine rhodié (sous forme de toile).

– Étape 2 : réfrigération et condensation. Les gaz à la sortie du réacteur sont à la température de 800 °C. Ils sont refroidis. Cela entraîne la condensation de l'eau et l'oxydation de NO selon la réaction :

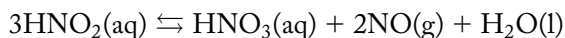


Cette réaction est favorisée à basse température (40 °C) et sous une pression de 4 bars.

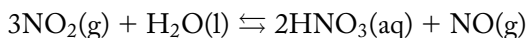
– Étape 3 : absorption de NO_2 dans l'eau et dismutation. Le dioxyde d'azote NO_2 est l'anhydride mixte des acides nitreux et nitrique. Par absorption dans l'eau, il se produit la réaction :



L'acide nitreux n'étant pas stable en milieu acide, il se dismute selon :



Le bilan global de la réaction effectuée à 40 °C, sous une pression de 4 à 10 bars, est :



Le $\text{NO}(\text{g})$ produit est oxydé *in situ* par l'oxygène en excès. On obtient de l'acide nitrique entre 50 et 60 % en masse.

Principales utilisations : l'acide nitrique est utilisé à 80 % dans l'industrie des engrais (azotés, superphosphates...), pour fabriquer des explosifs (esters nitriques, trinitrotoluène TNT), pour préparer des substances organiques (nitrobenzène, aniline, isocyanates...).

2.4. L'industrie des engrais

• La chimie agricole

Les premiers travaux sur l'analyse des sols et sur les besoins des plantes sont dus à Justus von Liebig, chimiste allemand du 19^e siècle considéré comme le fondateur de la chimie agricole. Par ses travaux, il a établi que la croissance normale des plantes impliquait des besoins en substances minérales que les végétaux puisaient dans le sol, avec leurs racines, sous la forme de solutions nutritives.

Ces travaux furent la base de l'utilisation de matières fertilisantes et par suite du développement de la chimie des engrais. Les matières fertilisantes, produits d'origine naturelle, agricole ou industrielle, sont de deux types :

– les amendements améliorent les propriétés physiques, chimiques et biologiques des sols ;

Exemple : ajout de chaux ou de craie qui modifie la structure du sol et son pH.

– les engrais apportent les éléments fertilisants nécessaires à la nutrition des végétaux.

Le tableau suivant contient la liste des 16 éléments fertilisants nécessaires à la croissance des végétaux.

Éléments		% en masse de la matière sèche d'une plante	} ENGRAIS
prépondérants provenant de l'air et de l'eau	C	42	
	H	6	
	O	44	
fertilisants majeurs	N	2	
	P	0,4	
	K	2,5	
fertilisants secondaires	Ca	1,3	
	Mg	0,4	
	S	0,4	
oligo-éléments	B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn		

À partir de l'air (CO_2 , H_2O) et du sol (Ca, Mg, S), les plantes extraient 6 éléments qui y sont présents en large excès. Par contre l'azote, le phosphore et le potassium doivent être apportés sous forme d'engrais, en quantité suffisante, pour compléter l'apport des éléments du sol.

Remarque : von Liebig pensait que les plantes puisaient l'azote dans l'air. Or, à l'exception de certaines légumineuses, elles ne peuvent assimiler le diazote de l'air.

Les engrais sont classés suivant leur nature physique et leur nature chimique. Dans ce second classement, on distingue les engrais simples qui n'apportent qu'un seul fertilisant majeur, et les engrais composés qui renferment deux ou trois éléments fertilisants majeurs.

• Composition chimique d'un engrais

Les engrais sont caractérisés par les teneurs des trois éléments fertilisants NPK. Leur composition est donnée par une suite de trois nombres X, Y, Z (écrire X-Y-Z) calculés pour 100 g d'engrais de la façon suivante :

X : teneur en azote N

Y : teneur en P_2O_5

Z : teneur en K_2O

Et cela quelle que soit la forme chimique des éléments fertilisants, c'est-à-dire même si le potassium, par exemple, est sous une autre forme que K_2O (ce qui est toujours le cas). Des exemples de composition d'engrais simples et composés seront donnés plus loin.

• Les engrais simples

Les engrais azotés : à partir de l'azote, les plantes élaborent les acides aminés et les protéines. Il est apporté aux végétaux principalement sous deux formes :

- l'ion nitrate NO_3^- , « engrais rapide », assimilable immédiatement par la plante, mais emporté par les eaux de pluies ;
- l'ion ammonium NH_4^+ , « engrais lent ou retard », non assimilable directement par la plante mais retenu par les sols où il se transforme lentement en NO_3^- sous l'action oxydante des bactéries.

Les principaux engrais azotés sont :

- les ammonitrates NH_4NO_3 , qui sont obtenus par réaction acido-basique ($NH_3(g) + HNO_3(l)$) ;
- l'urée NH_2CONH_2 ;
- le sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$;
- l'ammoniac liquide NH_3 .

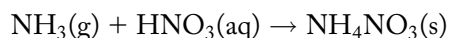
L'engrais azoté le plus utilisé en France est le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 , dans lequel l'azote se trouve à ses degrés d'oxydation extrêmes (– III et + V) d'où une certaine instabilité. Le nitrate d'ammonium peut se décomposer dès 195 °C avec risque d'explosion. Il est donc conditionné sous forme de granulés enrobés pour éviter la formation d'agréats (ce qui augmente les risques).

La teneur en azote d'un engrais est sa masse d'azote pour 100 g d'engrais.

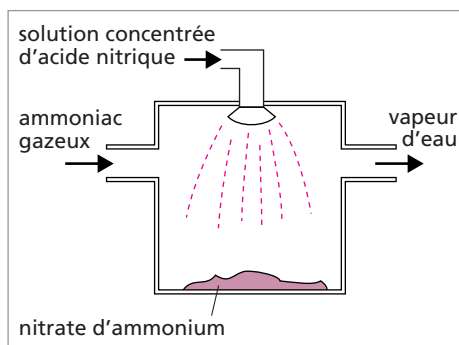
Exemple : le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 de masse molaire de 80 $g \cdot mol^{-1}$ a une teneur en azote $\frac{(2 \times M_N)}{80} = 35 \%$ (avec $M_N = 14 g \cdot mol^{-1}$).

L'urée $CO(NH_2)_2$ (de masse molaire de 60 $g \cdot mol^{-1}$) avec $\frac{(2 \times M_N)}{60} = 47 \%$ d'azote, est l'engrais le plus riche en azote.

Le nitrate d'ammonium est directement synthétisé à partir de l'ammoniac et de l'acide nitrique suivant la réaction acido-basique :



La réaction a lieu dans un neutraliseur. L'ammoniac gazeux est injecté par le côté et la solution concentrée d'acide nitrique est envoyée par le haut du neutraliseur. Au contact des deux flux, il se forme par réaction instantanée et exothermique du nitrate d'ammonium solide qui est récupéré au fond du neutraliseur. La chaleur dégagée par la réaction sert à évaporer l'eau introduite avec l'acide nitrique.



Le nitrate d'ammonium obtenu est conditionné sous forme de granulés (2 à 4 mm de diamètre) auxquels on additionne éventuellement une charge d'argile ou de craie pour ajuster la teneur en azote (teneur maximale 35 %).

Remarque : le deuxième usage important du nitrate d'ammonium se situe dans l'industrie des explosifs, pour des raisons évidentes déjà mentionnées.

Les engrais phosphatés : le phosphore favorise la fructification et la floraison. Il permet aussi les échanges d'énergie à l'intérieur des cellules et il intervient dans la croissance des plantes (en augmentant leur rigidité).

Les végétaux assimilent le phosphore par l'intermédiaire des ions phosphate PO_4^{3-} , mais aussi des ions hydrogénophosphate HPO_4^{2-} et dihydrogénophosphate H_2PO_4^- qui peuvent se transformer en phosphates. Les ions phosphates proviennent essentiellement de gisements naturels de phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Cependant ce dernier est très peu soluble et donc difficilement assimilable par les plantes. Il faut le transformer en $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ soluble par action d'acide sulfurique ou phosphorique. On obtient alors les « superphosphates » plus ou moins riche en phosphore. Les principaux engrais phosphatés sont :

- le superphosphate simple $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$, obtenu par action de H_2SO_4 sur $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- le superphosphate triple $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, obtenu par action de H_3PO_4 sur $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- les scories de déphosphoration (sous-produit de la sidérurgie)
- les phosphates naturels $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- les apatites $\text{Ca}_5\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ (avec $\text{Y} = \text{F}; \text{Cl}; \text{OH}$)

La richesse d'un engrais phosphaté est caractérisée par sa teneur en P_2O_5 , c'est-à-dire la masse de P_2O_5 dans 100 g d'engrais.

Exemple : le superphosphate triple $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (de masse molaire $234 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) contient $\frac{M_{\text{P}_2\text{O}_5}}{234} = 61 \%$ de P_2O_5 . (avec $M_{\text{P}_2\text{O}_5}$ de $142 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Les engrais potassiques : le potassium contribue à l'équilibre de la cellule. Il active la photosynthèse et favorise la croissance des plantes. Il est apporté sous forme d'ions potassium K^+ . Les principaux engrais phosphatés sont :

- le chlorure de potassium KCl
- le sulfate de potassium K_2SO_4 , dans les cas où la présence des ions chlorure est néfaste.

Les engrais potassiques proviennent de gisements de sels d'origine marine. Par exemple, le gisement alsacien de sylvinite est un mélange de KCl et NaCl . La richesse d'un engrais potassique est caractérisée par sa teneur en K_2O , masse de K_2O dans 100 g d'engrais.

Exemple : KCl (de masse molaire $74,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) contient $\frac{M_{\text{K}_2\text{O}}}{(2 \times 74,5)} = 63 \%$ de K_2O (avec $M_{\text{K}_2\text{O}}$ de $94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). K_2SO_4 (de masse molaire $174 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) contient $\frac{M_{\text{K}_2\text{O}}}{(174)} = 54 \%$ de K_2O .

• Les engrais composés

Les engrais composés renferment plusieurs éléments fertilisants majeurs. Ils peuvent être

- binaires (NP, NK, PK) avec deux éléments fertilisants ;
- ternaire NPK avec les trois éléments fertilisants.

Les engrais binaires complexes sont les suivants :

- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ phosphate d'ammonium diammonique (DAP), principale source mondiale de P_2O_5 , qui est obtenu par neutralisation de H_3PO_4 par NH_3 .
- KNO_3 , engrais de type NK
- KH_2PO_4 , engrais de type PK

Les engrais binaires de mélanges sont obtenus par mélange d'engrais simples, par exemple : $\text{KCl} + \text{KH}_2\text{PO}_4$, engrais de type PK.

Les engrais ternaires sont constitués de mélanges d'engrais simples ou binaires solides sous forme de granulés (enrobage). Cela assure une composition homogène et une certaine stabilité physique.

La composition de l'engrais peut donc être ajustée en fonction des besoins spécifiques. Par exemple, il est possible de mélanger des proportions variables de NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, KCl afin que cet engrais ait la composition NPK de 14-17-17.

• Importance de l'industrie des engrais

L'industrie des engrais est une industrie lourde et stratégique, liée à la production agricole et à l'alimentation. C'est le débouché principal de l'industrie chimique minérale. Sa production absorbe 48 % de la production de H_2SO_4 , 85 % de la production de H_3PO_4 , 70 % de la production de HNO_3 et 87 % de la production de NH_3 . En France, le chiffre

d'affaire de l'industrie des engrais est environ de 3 milliards d'euros et concerne 10 000 personnes. La consommation française d'engrais est d'environ 14,5 Mt. Le détail des principaux types d'engrais est donné ci-dessous :

Type d'engrais	Quantité utilisée (en Mt)
simples N	6
simples P	1
simples K	1
binaires PK	2,5
binaires NP, NK	0,6
ternaires NPK	3,5

Les principaux producteurs français sont :

- Grande Paroisse (Elf Atochem), le n°1 français, qui produit : HNO_3 , NH_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , engrais N, engrais P, engrais complexes ;
- Hydro Azote (filiale de Norsk-Hydro, Norvège) qui produit : NH_3 , HNO_3 , engrais N, engrais P et composés ;
- Entreprise Minière et Chimique (E.M.C.) dont la filiale les Mines de Potasse d'Alsace (MDPA) exploite les mines situées dans la région de Mulhouse, produit des engrais potassiques ;
- Groupe Roullier, 10^e producteur européen d'engrais, fabrique H_3PO_4 et des amendements.

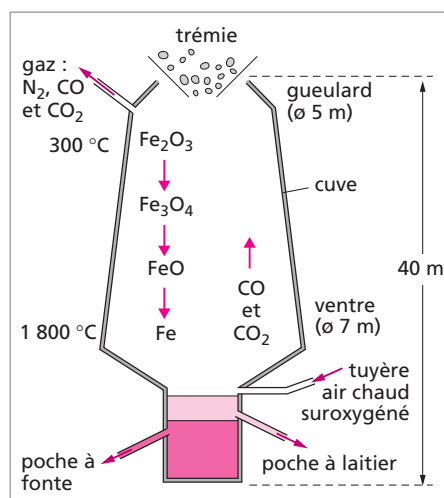
2.5. La métallurgie du fer

La métallurgie regroupe l'extraction des métaux de leurs minerais, l'élaboration des alliages, la transformation et la mise en forme des métaux et des alliages en vue de leur utilisation ultérieure. Dans ce paragraphe, nous allons surtout nous intéresser aux deux premiers aspects de la métallurgie du fer. La sidérurgie regroupe l'ensemble des techniques produisant le fer et ses alliages, notamment la fonte et les aciers.

• La fonte

Le principe général consiste à réduire les oxydes de fer par le monoxyde de carbone dans un haut-fourneau pour produire de la fonte.

On introduit par le sommet (dit gueulard), la charge constituée de minerais, de fondant et de coke. On injecte par le bas de l'air chaud suroxygéné à l'aide de puissantes tuyères. Le monoxyde de carbone se forme dans le haut-fourneau au contact du coke et de l'oxygène.



Charge (matières premières) :

- les minerais de fer : oxydes de fer (hématite et magnétite), oxyde hydraté (limonite $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ou carbonate (sidérite FeCO_3). On distingue les minerais pauvres (teneur en fer de 30 % environ) et les minerais riches (jusqu'à 65 %). On peut aussi utiliser comme matière première les ferrailles de récupération (déchets métalliques, fer oxydé...);
- le fondant : les oxydes de fer sont associés avec une gangue formée d'oxydes (Al_2O_3 , CaO , MgO , SiO_2 ...). Un fondant est ajouté pour éliminer cette gangue. Le fondant peut être calcaire ou argileux suivant la nature de la gangue du minerai. Par réaction entre le fondant et la gangue, il se forme en bas du haut-fourneau le laitier;
- le coke : c'est du carbone solide qui va permettre la formation du monoxyde de carbone.

Processus dans le haut-fourneau :

- mouvement ascendant des gaz : de l'air chaud enrichi en oxygène est introduit. Au contact du coke, il y a formation de CO et CO_2 selon l'équilibre de Boudouard. La température dans le haut-fourneau est suffisante pour former le monoxyde de carbone. À la sortie, on récupère le diazote, du monoxyde et du dioxyde de carbone;
- mouvement descendant des solides : les oxydes sont réduits successivement. L'hématite est réduite dès le départ en magnétite, puis celle-ci est réduite en wüstite puis en fer (impur). On récupère en bas du haut-fourneau, dans le creuset, la fonte et le laitier.

Produits obtenus :

- la fonte liquide vers 1 600 °C. Le fer impur contient du carbone. On obtient un alliage $\text{Fe}-\text{C}$ contenant 2 à 6 % de carbone, essentiellement sous forme de Fe_3C (cémentite). Un affinage ultérieur de la fonte permet l'obtention d'aciers à la teneur en carbone voulue;
- le laitier. C'est le produit obtenu par réaction entre le fondant et la gangue. Comme il est moins dense que la fonte, il surnage et peut donc être séparé;
- gaz divers (N , CO et CO_2).

• Les aciers

Le passage de la fonte à l'acier s'effectue, après affinage de la fonte, en utilisant des « procédés de conversion ». De l'oxygène pur est insufflé (procédé Bessemer et Thomas) dans la fonte liquide pour oxyder les impuretés (C , Si , S , P ...) sous forme de gaz ou de scories (silicates de fer et manganèse, phosphate de calcium...). De l'acier liquide est obtenu.

À la fin de l'affinage, il faut recarburer le fer pour obtenir une teneur donnée en carbone, suivant l'usage que l'on veut en faire, et donc les propriétés (physiques et chimiques) recherchées. On classe les aciers suivant leur teneur massique en carbone :

- aciers extra-doux : $\text{C} < 0,25 \%$
- aciers doux : $0,25 \% < \text{C} < 0,7 \%$
- aciers durs : $0,7 \% < \text{C} < 1,7 \%$
- pour $1,7 \% < \text{C} < 3 \%$, on parle de fontes aciérées.

D'autres composés chimiques sont ajoutés aux aciers pour obtenir des propriétés spécifiques (aciers inoxydables). Ce sont essentiellement le nickel et le chrome. On utilise aussi le tungstène, le molybdène, le vanadium...

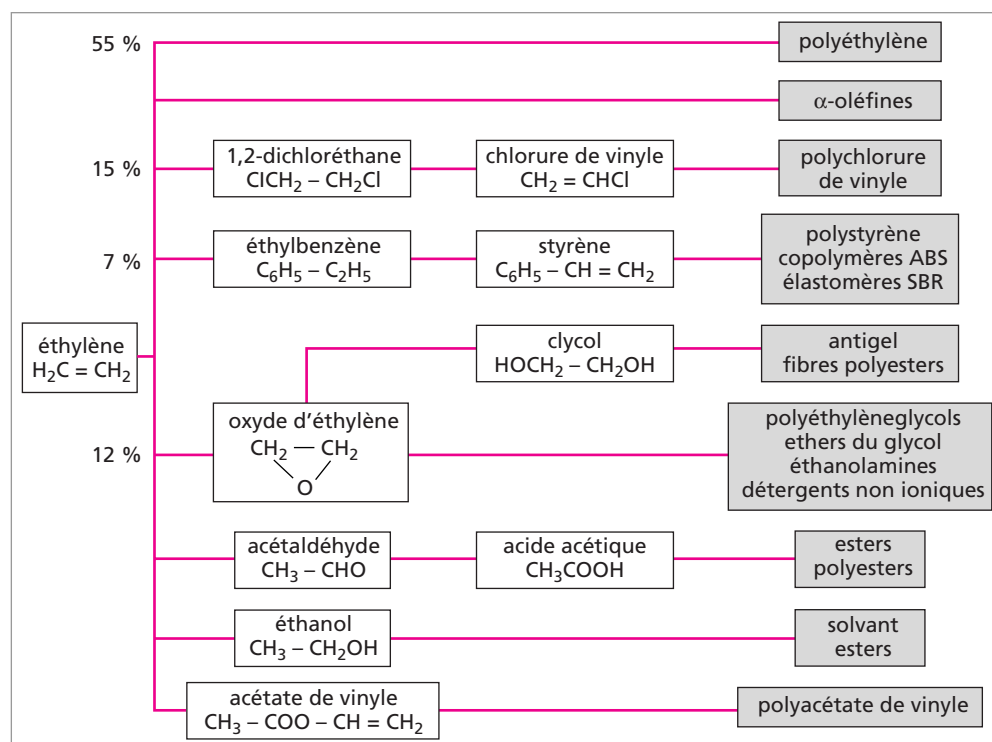
• Principales utilisations de l'acier

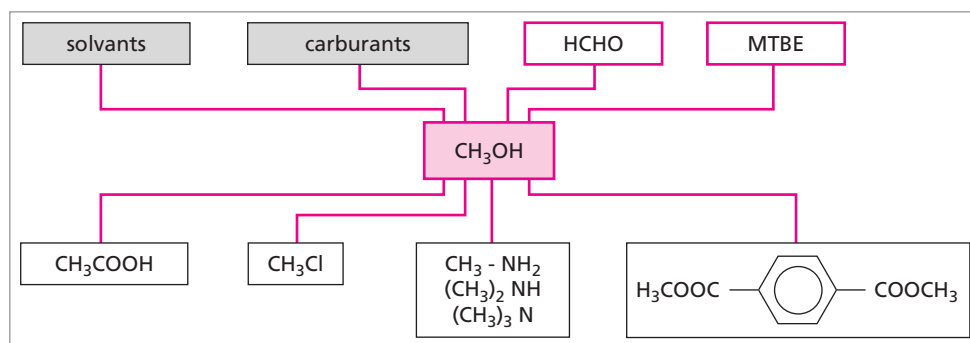
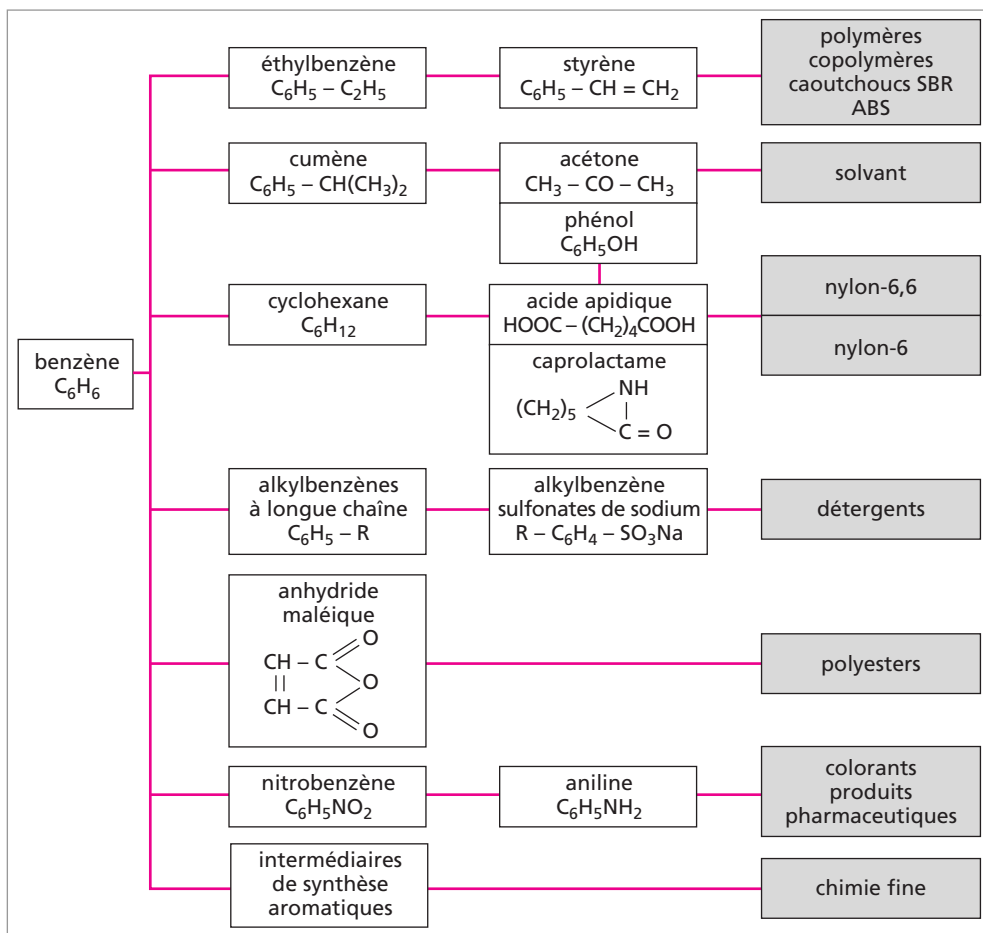
Les principales utilisations de l'acier en France sont : bâtiment-travaux publics (36 %) ; automobile (25 %) ; constructions mécanique, électrique (23 %) ; autres : 16 %.

3. LA CHIMIE ORGANIQUE INDUSTRIELLE

La chimie organique est la chimie des composés du carbone présents dans les végétaux, la houille, le pétrole et le gaz naturel. On distingue différents secteurs : la biochimie, la carbochimie et la pétrolochimie permettant de préparer les produits de base (l'éthylène, le propène, le butadiène, le benzène, l'éthanol, l'acétone etc.) pour synthétiser tous les produits de la chimie organique.

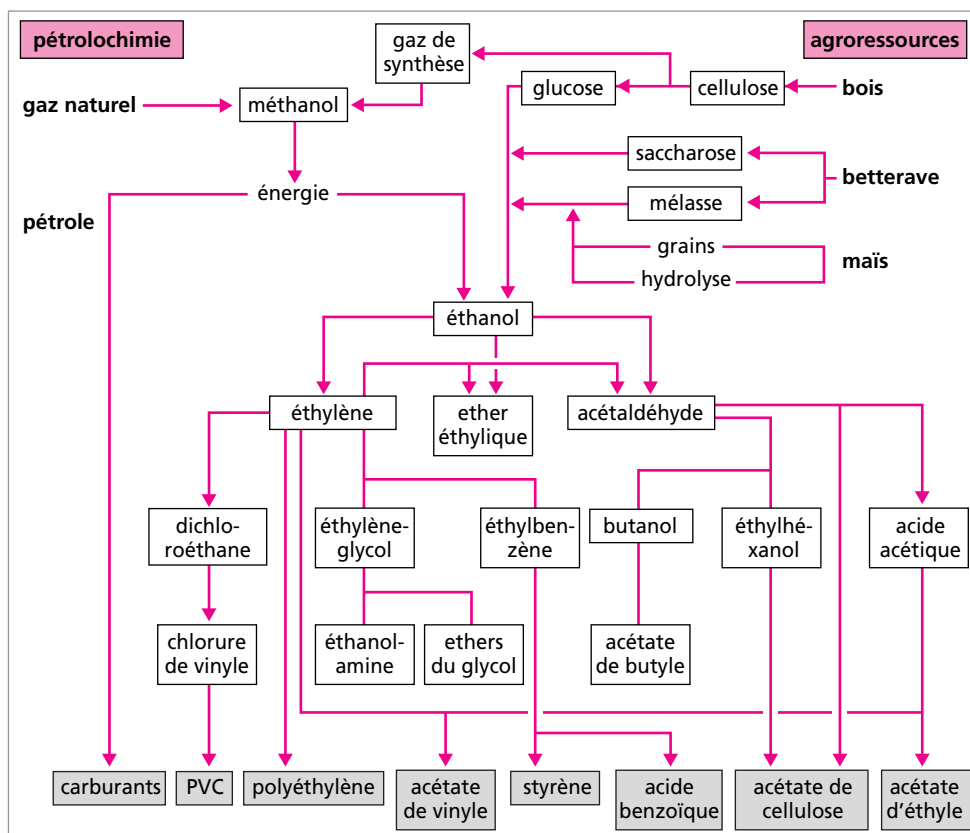
Quelques exemples de filières de la chimie organique industrielle à partir de l'éthylène, du benzène et du méthanol sont indiqués ci-dessous. Les réactions mises en jeu lors de ces transformations sont identiques à celles décrites dans les chapitres sur la synthèse des composés organiques.



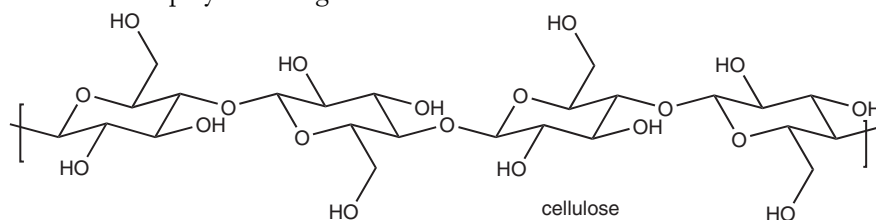


3.1. Les agroressources

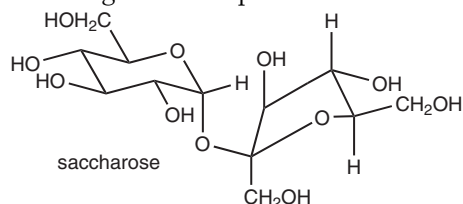
Les agroressources sont les matières premières issues des végétaux telles que la cellulose, le saccharose et l'amidon.



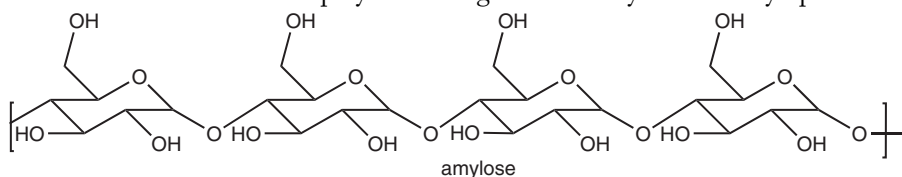
La cellulose est un polymère du glucose de formule :

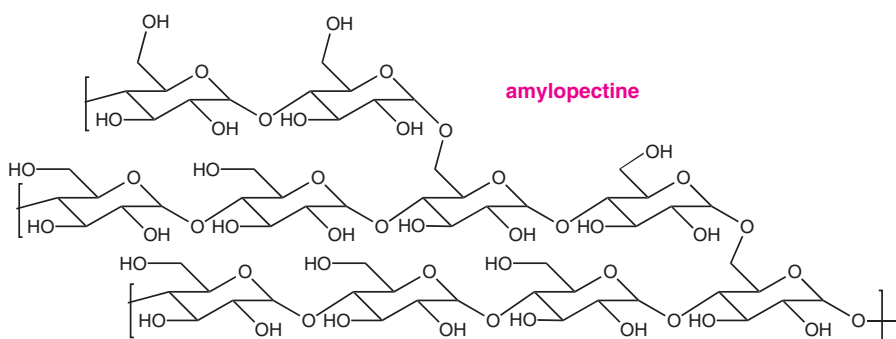


Le saccharose est un dimère du glucose et a pour formule :



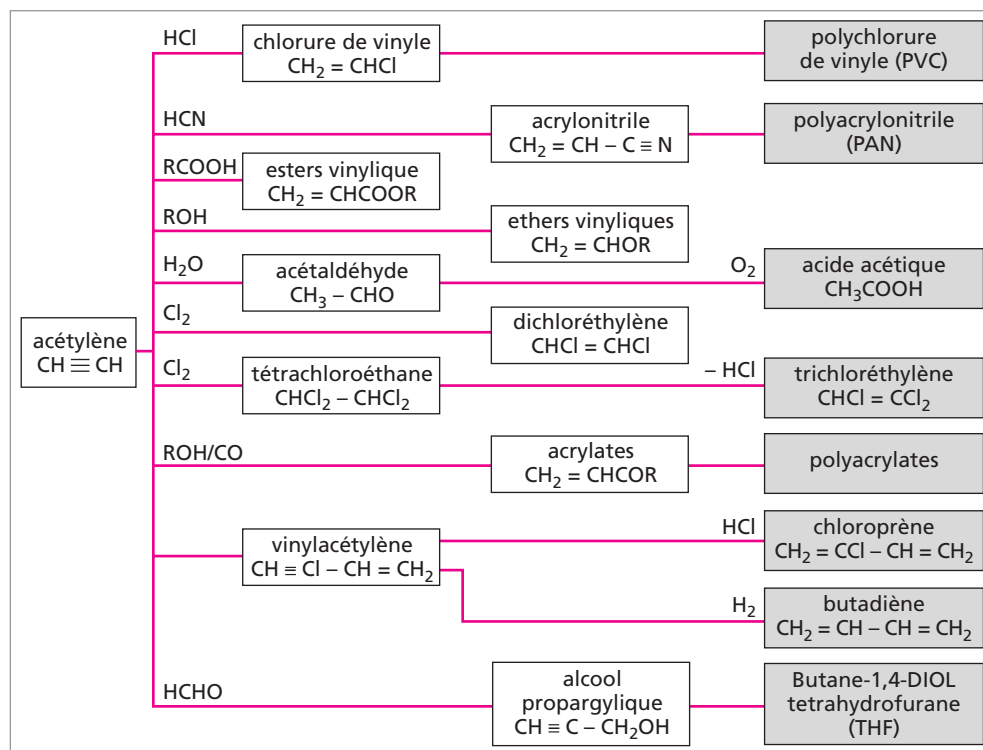
L'amidon est constitué de deux polymères du glucose : l'amylose et l'amylopectine.





Ces composés, produits par photosynthèse, sont transformés en glucose, puis en éthanol au cours du processus de fermentation. En combinant biosynthèse et synthèse organique, il est ainsi possible de produire de nombreux produits regroupés sur la figure p. 739. Mais ces produits ont un coût de production plus élevé lorsqu'ils sont fabriqués à partir des agroressources plutôt que par la pétrochimie. Cependant l'éthanol destiné à la consommation humaine est préparé par fermentation de l'amidon.

3.2. La carbochimie



Au début du développement des monomères vinyliques, l'éthyne ou acétylène était utilisé comme produit de départ. Mais cette voie de synthèse est moins développée actuellement en raison du coût élevé de production de l'acétylène. L'acétylène est produite à partir du carbure de calcium selon la réaction :

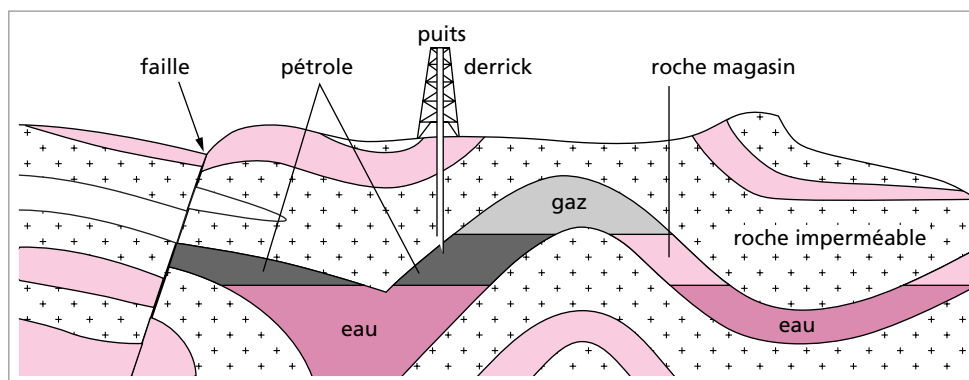


Les différentes transformations possibles de l'acétylène sont regroupées ci-dessus.

3.3. Pétrolochimie

• Origine du pétrole et du gaz naturel

Le pétrole est un mélange complexe d'hydrocarbures formés pendant des millénaires par la décomposition lente de matières animales et végétales ensevelies sous terre. À l'état brut, c'est un liquide visqueux, noir, emprisonné dans de vastes poches souterraines.



Le gaz naturel et le pétrole ont la même origine et coexistent dans les mêmes gisements. Lorsque la quantité de gaz est plus importante que celle de pétrole, on considère que c'est un gisement de gaz naturel et vice-versa. Le constituant essentiel du gaz naturel est le méthane (de 69 à 98 %). Le gaz naturel contient aussi en plus faibles quantités de l'éthane, du propane, du butane, du diazote, du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène.

• Composition des pétroles

La composition des pétroles dépend fortement du gisement d'où il est extrait. Les principaux constituants des pétroles sont des alcanes (jusqu'en C₆₀), des cycloalcanes et des hydrocarbures aromatiques. Les pétroles ne contiennent jamais d'hydrocarbures aliphatiques insaturés tels que les alcènes ou les alcynes. Ils peuvent aussi contenir en faibles quantités des composés soufrés (teneur en soufre de 1 à 5 %), des composés azotés (< 0,5 % d'azote), des composés minéraux (fer, nickel, vanadium...) et de très faibles proportions de composés oxygénés.

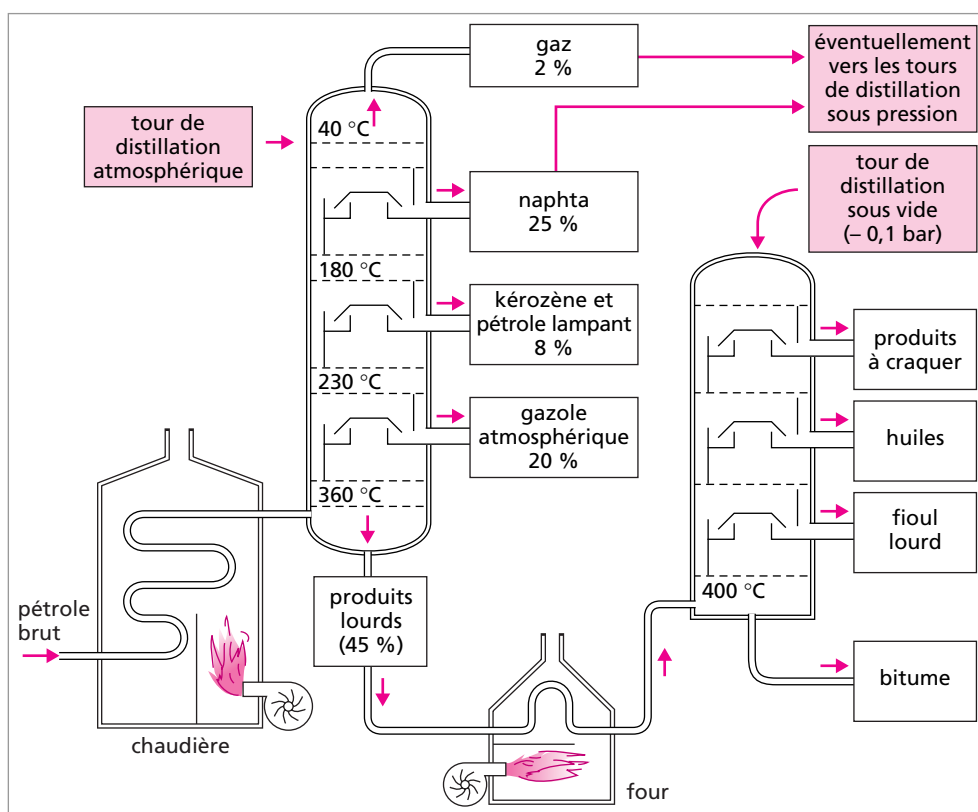
Les pétroles sont à la fois une source d'énergie et une source de matières premières pour l'industrie chimique, mais ne peuvent pas être utilisés à l'état brut. Ils doivent subir une suite de transformations physiques et chimiques. L'ensemble de ces transformations est appelé raffinage du pétrole.

• Traitements physiques des pétroles bruts

Le **dessalage** consiste à enlever le sel présent dans les gisements de pétrole afin d'éviter tout risque de corrosion des installations lors du raffinage du pétrole.

La **distillation fractionnée** du pétrole est la première étape du raffinage du pétrole. Une première distillation **sous pression atmosphérique** est réalisée avec une colonne à plateaux de 60 m de haut et de 8 à 10 m de diamètre.

Du bas de la colonne au sommet, la température décroît de 380 à 40 °C. Les constituants les plus volatils sont récupérés en haut de la colonne et les plus lourds en bas de la colonne. À différents étages de la colonne, on effectue des prélèvements appelés coupes de distillation et constituées de mélanges de produits ayant des températures d'ébullition et des densités voisines.



Lors de cette première distillation, cinq coupes de distillation sont obtenues :

- les gaz ($T_{\text{éb}} < 40\text{ °C}$) : méthane, éthane, propane et butane, utilisés comme combustibles pour le chauffage domestique après distillation sous pression pour séparer les différents gaz ;
- le naphtha ($40\text{ °C} < T_{\text{éb}} < 180\text{ °C}$) contient des alcanes en C_5 à C_{10} plus ou moins ramifiés à partir desquels il est possible d'obtenir des solvants (white-spirit) et des carburants automobiles ;

- le kérosène et le pétrole lampant ($180\text{ }^{\circ}\text{C} < T_{\text{éb}} < 230\text{ }^{\circ}\text{C}$) correspondent à des hydrocarbures en C_{11} et C_{12} qui permettent d'obtenir des carburants pour l'aviation ;
- le gazole ($230\text{ }^{\circ}\text{C} < T_{\text{éb}} < 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) sert à produire des carburants pour les moteurs diesel et les fiouls légers utilisés pour le chauffage des habitations ;
- les produits lourds ($T_{\text{éb}} > 380\text{ }^{\circ}\text{C}$) restent au bas de la colonne et subissent une distillation sous pression réduite (environ 0,1 bar).

Les quatre coupes de distillation obtenues au cours de cette **seconde distillation sous pression réduite** sont :

- les produits à craquer recueillis en tête de colonne subissent des réactions de craquage pour fournir des essences ;
- les huiles sont utilisées comme huiles de graissage des moteurs et comme lubrifiants ;
- les fiouls lourds sont employés dans les centrales thermiques ;
- le bitume est utilisé pour le revêtement des routes.

• Traitement chimique des coupes de pétrole

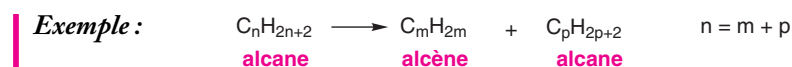
Les traitements chimiques tels que le craquage ou le réformage constituent les étapes suivantes du raffinage du pétrole.

Le **craquage** (« cracking ») consiste à couper les molécules pour raccourcir les chaînes carbonées. L'objectif principal de ce procédé industriel est d'augmenter la quantité d'essence produite. On distingue le craquage thermique, le craquage catalytique, l'hydrocraquage et le vapocraquage.

Le craquage thermique est le plus ancien procédé de craquage. Il s'effectue vers $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, sous pression élevée.



Le craquage catalytique est réalisé vers $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, sous pression modérée, en présence d'un catalyseur constitué de cristallites de zéolithe enrobées dans une matrice de silice-alumine.



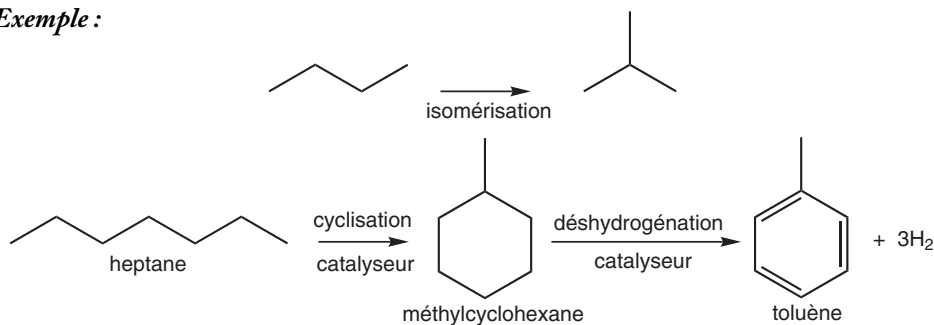
L'hydrocraquage est un procédé de craquage catalytique effectué en présence d'hydrogène. Cela évite la formation d'alcènes.

Le vapocraquage est réalisé en présence de vapeur d'eau, à des températures d'environ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ et en absence de catalyseur. La vapeur d'eau a pour rôle d'apporter l'énergie nécessaire à la réaction et d'abaisser la pression partielle des hydrocarbures. C'est un procédé utilisé pour produire des alcènes : éthylène, propène, des essences de C_5 à C_8 et des hydrocarbures aromatiques.

Le **réformage catalytique** consiste à modifier le squelette carboné sans changer le nombre d'atomes de carbone. Les réactions mises en œuvre lors de ce procédé sont des réactions d'isomérisation, de cyclisation et de déshydrogénation.

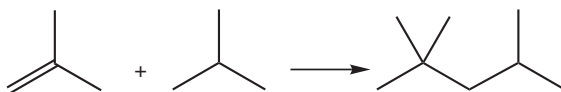
Lors de la réaction d'isomérisation, des hydrocarbures linéaires sont transformés en hydrocarbures ramifiés. C'est un procédé utilisé pour améliorer l'indice d'octane des essences.

Exemple :



Le **procédé d'alkylation** consiste à combiner des alcanes et des alcènes de bas poids moléculaire pour former des hydrocarbures plus lourds et ramifiés.

Exemple :



• **Indice d'octane**

Pour les moteurs dits à explosion, c'est la combustion de l'essence qui accompagne le déplacement du piston du moteur. La qualité d'un carburant pour moteur à explosion est caractérisée par son pouvoir antidétonant (c'est-à-dire son taux de compression possible avant explosion des gaz) qui est lié à son indice d'octane.

Une échelle arbitraire a été établie pour déterminer le pouvoir antidétonant d'une essence. Comme les alcanes ramifiés sont d'excellents carburants, l'indice 100 a été attribué au 2,2,4-triméthylpentane (appelé isooctane) et l'indice 0 à l'heptane. Lorsqu'un carburant a pour indice d'octane x , cela signifie qu'il a le même pouvoir antidétonant qu'un mélange constitué de x % en volume de 2,2,4-triméthylpentane et $(100 - x)$ % d'heptane.

Pour améliorer l'indice d'octane des essences, un antidétonnant tel que le tétraéthylplomb (C₂H₅)₄Pb peut être ajouté à l'essence.

Les règlements antipollution ont conduit les constructeurs à équiper les automobiles de pots catalytiques pour supprimer les polluants gazeux résultants de la combustion des essences tels que le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote et les hydrocarbures imbrûlés. Mais le plomb est un poison des catalyseurs utilisés, ce qui a conduit au développement de carburants sans plomb. Actuellement d'autres additifs sont utilisés pour augmenter l'indice d'octane des essences comme le méthanol, l'éthanol ou le méthyltertiobutyléther (MTBE) CH₃—O—C(CH₃)₃.

ÉNONCÉS

Exercice 1 (d'après CAPES 1995)

Le pétrole brut est un mélange complexe d'hydrocarbures, de composition variable. Les principales étapes du raffinage sont : le dessalage, la distillation sous pression atmosphérique, la distillation sous pression réduite, le craquage et le réformage.

1. Quel est l'origine de la formation du pétrole ?
2. Indiquer succinctement l'utilité de chaque opération.
3. Donner le nom des cinq coupes principales obtenues lors de la distillation sous pression atmosphérique.

Exercice 2 (d'après CAPES 1990)

Les principales matières premières de la chimie organique industrielle sont : le charbon, le gaz naturel et le pétrole.

1. Quels sont les principaux constituants du gaz naturel et du pétrole ?
2. Quels sont les principaux produits pétroliers obtenus par première distillation d'un brut ? A quoi sont-ils principalement destinés ?
3. En quoi consiste le vapocraquage de la coupe C5 à C10 ? Quel est le rôle de la vapeur d'eau dans cette opération ? Quels sont les principaux produits généralement obtenus par vapocraquage ?
4. Présenter brièvement l'une des méthodes industrielles de fabrication du monomère permettant la synthèse ultérieure du PVC (polychlorure de vinyle) à partir d'éthylène.

SOLUTIONS

1 1. voir p. 741

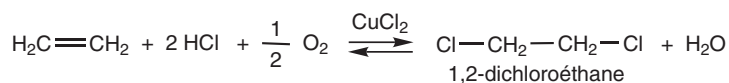
2. voir p. 742

3. voir p. 742

2 Pour les questions 1 à 3, les réponses sont données p. 741.

4. Le monomère du PVC est le chlorure de vinyle synthétisé à partir de l'éthylène selon la suite de réactions ci-dessous.

– Formation du 1,2-dichloroéthane :



Cette réaction est équivalente à la réaction de Deacon de préparation du dichlore.

– Formation du chlorure de vinyle :



Les outils de mesure et d'analyse

Pour un produit qu'il soit naturel ou synthétique, il est souvent nécessaire de l'extraire du milieu naturel ou réactionnel, de le purifier, de l'identifier et de le doser. Cette partie regroupe les principales techniques expérimentales utilisées lors de ces différentes procédures et correspond à des connaissances également exigibles pour l'écrit et l'oral du concours, la chimie étant une science expérimentale.

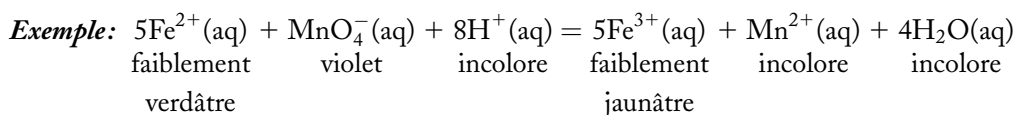
1. Méthodes de dosage volumétrique.....	748
1.1. Méthode colorimétrique	748
1.2. Conductimétrie	749
1.3. Potentiométrie	751
2. Méthodes d'identification.....	755
2.1. Spectroscopie UV, visible et IR	755
2.2. La résonance magnétique nucléaire (RMN).....	761
2.3. La spectrométrie de masse.....	767
2.4. Exemples d'identification de molécules organiques.....	768
3. Techniques de séparation et de purification	770
3.1. Chauffage à reflux	770
3.2. Recristallisation	770
3.3. Distillation.....	771
3.4. Extraction.....	773
3.5. Filtration	774
3.6. Séchage.....	775
3.7. Point de fusion et indice de réfraction	775
3.8. Chromatographie.....	776

1. MÉTHODES DE DOSAGE VOLUMÉTRIQUE

1.1. Méthode colorimétrique

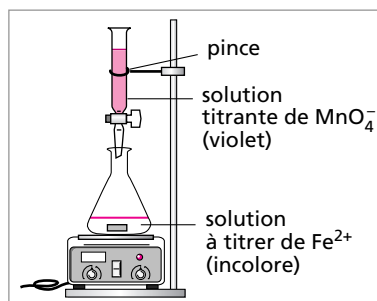
Un dosage permet de déterminer la quantité de matière ou concentration molaire d'un produit contenu dans une solution. Lorsque le dosage est effectué par addition d'une solution dans une autre, ce dosage est dit dosage volumétrique. Le dosage est appelé titrage lorsqu'il est réalisé avec un réactif de concentration connue avec précision.

• Un **dosage colorimétrique** est effectué à partir d'espèces chimiques dont l'une d'entre elles possède une couleur caractéristique. À condition que l'espèce chimique colorée ne soit pas le réactif limitant.



Le matériel utilisé pour ce type de dosage est décrit sur la figure ci-contre. Le point équivalent est repéré par le changement de couleur de la solution. Le dosage est, en général, réalisé en deux temps :

- un premier dosage rapide de la solution en ajoutant des volumes successifs du réactif titrant pour repérer approximativement le volume équivalent (V_e) correspondant à la persistance de la couleur violette dans l'exemple ;
 - un second dosage, au cours duquel des volumes successifs du réactif titrant sont ajoutés rapidement jusqu'à un volume proche du volume équivalent ($V_e - 2 \text{ mL}$), puis l'ajout est effectué goutte à goutte pour l'arrêter dès que la couleur violette apparaît et persiste. Ce qui permet de déterminer, avec précision, la valeur de V_e .
- Lorsque les espèces chimiques sont incolores, un **indicateur coloré** est ajouté. Cet indicateur doit être choisi de façon à changer de couleur en même temps que le réactif limitant change et ne doit bien sûr pas prendre part à la réaction. Il est ajouté dans la solution à titrer en très faible quantité (quelques gouttes). Il existe plusieurs types d'indicateurs colorés (voir chapitres sur les équilibres chimiques) suivant le type de réaction mis en œuvre au cours du titrage :
- les indicateurs colorés d'oxydoréduction sont des molécules dont les couleurs des formes oxydée et réduite sont différentes ;
 - les indicateurs colorés acido-basiques correspondent à un couple acide-base faible ayant des couleurs différentes en milieu acide ou basique ;



- les indicateurs colorés de précipitation indiquent la fin du titrage d'un ion en formant un précipité coloré lorsque le point équivalent est atteint ;
- les indicateurs colorés de complexométrie qui forment un complexe coloré stable avec des cations métalliques, la couleur du complexe étant différente de la couleur de l'indicateur libre.

1.2. Conductimétrie

• Un **électrolyte** est une solution aqueuse contenant des cations et des anions qui permettent le passage d'un courant électrique sous forme d'une conductivité de type ionique. La **conductimétrie** est la technique expérimentale étudiant la conductivité des électrolytes.

On distingue les électrolytes forts et les électrolytes faibles. Un électrolyte fort est un soluté pour lequel l'ionisation est totale. Les espèces « dominantes » en solution sont les ions issus du soluté.

Un électrolyte faible est un soluté pour lequel l'ionisation est partielle. Des ions issus du soluté et des molécules de soluté coexistent en solution en proportion variable. À dilution infinie, l'électrolyte faible tend vers un électrolyte fort (loi de dilution d'Ostwald).

• Conductivité : lorsqu'un ion i est soumis à un champ électrique \vec{E} , il se déplace avec une vitesse limite \vec{v}_i définie par :

$$\vec{v}_i = \mu_i \vec{E}$$

où μ_i représente la mobilité de l'ion. $\mu_i > 0$ pour les cations (ions de charge positive) qui se déplacent dans le même sens que le champ électrique et $\mu_i < 0$ pour les anions (ions de charge négative) qui se déplacent dans le sens inverse.

La mobilité d'un ion dépend de la taille et de la concentration de cet ion, de la viscosité du solvant et de la température.

Définition : la **conductivité ionique molaire λ_i d'un ion s'écrit :**

$$\lambda_i = |z_i| \cdot |\mu_i| \cdot F$$

avec z_i nombre de charge de l'ion et F constante de Faraday ($F = N_A e = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$)

L'ensemble des ions d'une solution aqueuse contribue au passage du courant et la conductivité de la solution σ est exprimée par la relation :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot C_i = \sum_i |z_i| \cdot |\mu_i| \cdot C_i \cdot F$$

avec σ en S.m^{-1} ; λ_i en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; C_i concentration de l'ion en mol.m^{-3} .

À dilution infinie, λ_i tend vers une valeur limite nommée conductivité ionique molaire limite λ_i^0 notée $\lambda_{M^{z_i+}}^0$ pour un ion M^{z_i+} . Les valeurs de $\lambda_{M^{z_i+}}^0$ sont données dans des tables. Des exemples sont donnés dans les tableaux ci-dessous.

Cation	$\lambda^0_{M^{z_i+}} (\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1})$
$\text{H}^+(\text{aq})$	35,0
$\text{Na}^+(\text{aq})$	5,01
$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	7,35
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	11,9
$\text{Ag}^+(\text{aq})$	6,19

Anions	$\lambda^0_{M^{z_i+}} (\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1})$
$\text{HO}^-(\text{aq})$	19,9
$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	4,09
$\text{Cl}^-(\text{aq})$	7,63
$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	13,9
$\text{NO}_3^-(\text{aq})$	7,14

Dans certains cas, c'est la conductivité ionique équivalente limite $\lambda^0_{(1/z_i M^{z_i+})}$ qui est utilisée. Elle est égale à :

$$\lambda^0_{\left(\frac{1}{z_i} M^{z_i+}\right)} = \frac{\lambda^0_{(M^{z_i+})}}{|z_i|} = |\mu_i| F$$

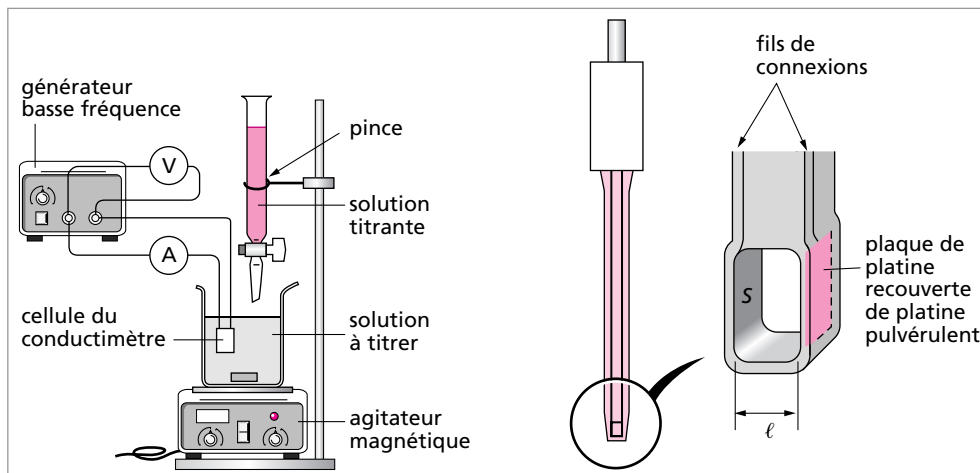
Exemple : $\lambda^0_{\left(\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}\right)} = \frac{1}{2} \lambda^0_{(\text{SO}_4^{2-})}$

Pour une solution diluée d'ions M^{z_i+} , la conductivité de la solution σ devient alors :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda^0_{\left(\frac{1}{z_i} M^{z_i+}\right)} C_{M^{z_i+}}$$

avec $\lambda^0_{(1/z_i M^{z_i+})}$ en $\text{S.m}^2.\text{eq}^{-1}$ et $C_{M^{z_i+}}$ en mol.m^{-3}

- Un **conductimètre** est un ohmmètre alimenté en courant alternatif (entre 50 et 4000 Hz) et relié à une cellule de mesure dite **cellule conductimétrique** plongeant entièrement dans la solution ionique.



La cellule conductimétrique est constituée de deux plaques planes et parallèles en platine, recouvertes de platine finement divisé dit platine pulvérulent. Les deux plaques de surface s , distantes d'une longueur ℓ , délimitent un volume V de solution étudié dont la résistance électrique R (en ohm) est :

$$R = r \frac{\ell}{s}$$

avec r résistivité du volume V de solution (en $\Omega \cdot m$).

La **conductance** G qui est l'inverse de la résistance est donnée par la relation :

$$G = \frac{1}{r} \times \frac{s}{\ell} = \frac{\sigma}{K_{\text{cell}}}$$

L'unité S.I. de G est Ω^{-1} ou S (Siemens).

La constante de cellule K_{cell} ne dépend que des dimensions de la cellule conductimétrique :

$$K_{\text{cell}} = \frac{\ell}{s}$$

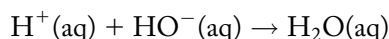
avec K_{cell} en m^{-1} , ℓ en m et s en m^2 .

La valeur de K_{cell} est fournie par le constructeur et est en général voisin de $100 m^{-1}$. Il est possible de déterminer ou de vérifier la constante de cellule en mesurant la conductance d'une solution-étalon dont la conductivité est connue.

La conductimétrie est utilisée pour déterminer la concentration d'ions en solution, pour réaliser des dosages (titrage acidobasique ou titrage par précipitation), pour suivre la cinétique d'une réaction ou pour déterminer les valeurs de constantes d'équilibre (constante d'acidité, constante de solubilité).

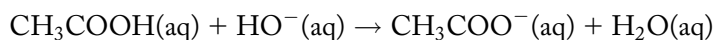
Exemple : mesure de la conductance lors du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique et d'acide éthanóïque par une solution de soude.

* $0 < V < V_{\text{eq},1}$; titrage de l'acide chlorhydrique :



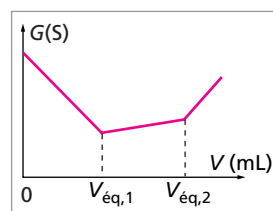
Les ions $H^+(aq)$ sont remplacés par les ions $Na^+(aq)$ moins mobiles.

* $V_{\text{eq},1} < V < V_{\text{eq},2}$; titrage de l'acide éthanóïque :



Ajout des ions $Na^+(aq)$ et apparition des ions $CH_3COO^-(aq)$.

* $V > V_{\text{eq},2}$: excès d'ions $Na^+(aq)$ et excès d'ions $HO^-(aq)$ plus mobiles que les ions $CH_3COO^-(aq)$.



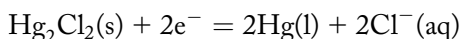
1.3. Potentiométrie

• Électrodes utilisées en potentiométrie

La **potentiométrie** consiste à mesurer la force électromotrice (f.e.m.) aux bornes d'une pile à l'aide d'un millivoltmètre. La pile est constituée de deux demi-piles : une électrode

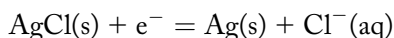
de référence et une électrode indicatrice. Selon la nature de l'électrode indicatrice, des dosages d'oxydoréduction ou des dosages pH-métrique sont réalisés.

- L'électrode de référence la plus utilisée est l'**électrode au calomel saturé** (ECS) qui est une électrode de seconde espèce utilisée pour les titrages pH-métrique et d'oxydoréduction. Le fil de platine assure le contact entre le mercure et le circuit extérieur. Le calomel est une pâte blanche de chlorure mercureux Hg_2Cl_2 , c'est-à-dire Hg^{2+} , 2Cl^- (car l'ion mercureux Hg^+ n'existe que sous la forme du dimère Hg_2^{2+}). La demi-équation rédox est :



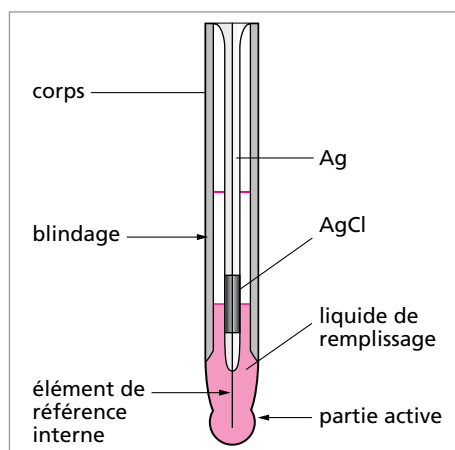
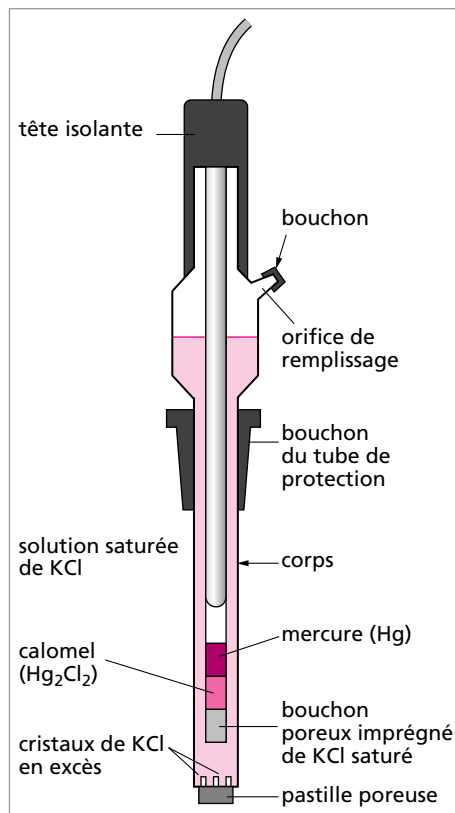
Le potentiel de cette électrode ne dépend que de la concentration en ion chlorure et comme la solution saturée de KCl assure une concentration constante en ion Cl^- , le potentiel de l'électrode au calomel saturée est constant.

Il est possible d'utiliser une autre électrode de référence pour les titrages d'oxydoréduction : l'électrode au chlorure d'argent qui est aussi une électrode de seconde espèce. Il s'agit d'un fil d'argent plongeant dans une solution contenant des ions chlorure. Ainsi le fil d'argent est recouvert d'une fine couche de chlorure d'argent. La demi-équation rédox est :

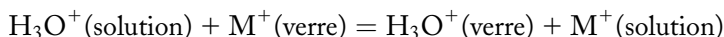


En utilisant une solution saturée de KCl, cette électrode peut être utilisée comme une électrode de référence.

- L'**électrode de verre** est une électrode indicatrice de pH-métrie. Elle contient une solution d'ions chlorure (ayant une valeur de pH fixe), une électrode interne de référence (un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent) et possède à son extrémité, plongeant dans la solution à étudier, une fine membrane de verre (environ $10\text{ }\mu\text{m}$). Il existe de part et d'autre de la membrane une différence de potentiel due aux échanges d'ions entre la



membrane et la solution à étudier :



Le potentiel de l'électrode de verre est une fonction affine du pH de la solution à étudier :

$$E = \text{Cte} - 0,059 \text{ pH}$$

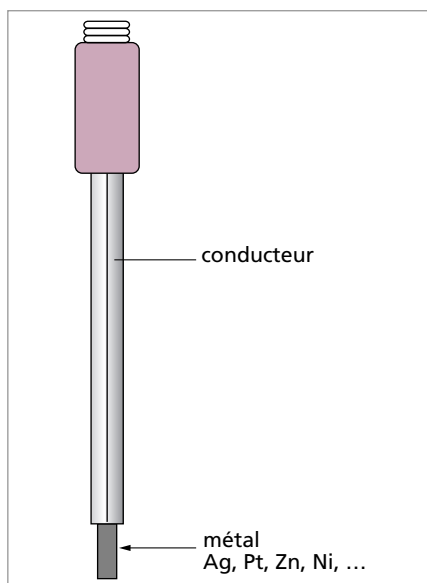
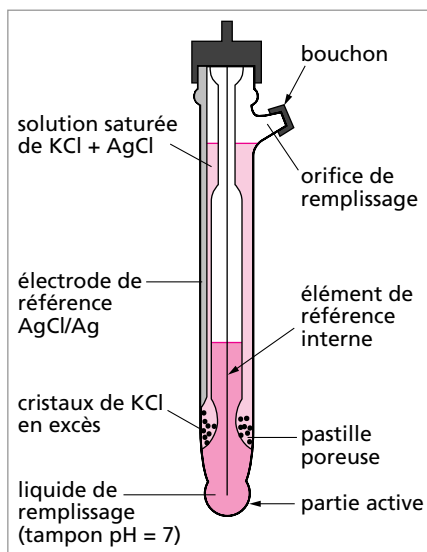
Le pH-mètre est gradué directement en unités pH et les mesures sont réalisées après avoir étalonner le pH-mètre avec des solutions étalons de pH connu avec précision à une température donnée. Cet étalonnage est aussi appelé standardisation du pH-mètre.

Il est possible d'utiliser une électrode « double » ou sonde de pH constituée d'une électrode de verre et de l'électrode de référence séparées en deux compartiments ou combinées.

L'électrode de verre ou la sonde de pH donne une réponse linéaire sur une gamme de pH compris entre 2 et 12.

- Il existe deux types d'électrodes indicatrices d'oxydoréduction : l'électrode inattaquable et l'électrode métallique. Une **électrode inattaquable** est une électrode de troisième espèce, constituée d'un métal noble, le plus souvent du platine plongeant dans une solution contenant l'espèce oxydée et l'espèce réduite du même couple rédox (exemple : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$). Le potentiel de l'électrode dépend des activités de ces deux espèces. Cette électrode est aussi appelée électrode redox.

Une **électrode métallique** est une électrode de première espèce, formée d'un fil métallique (Ag, Cu, Zn, etc...) plongeant dans une solution contenant la forme oxydante correspondante du métal.



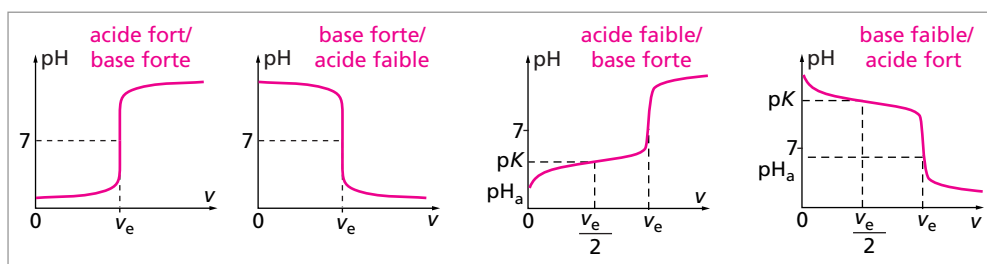
• Utilisations de la potentiométrie

La potentiométrie est utilisée pour effectuer des titrages acido-basiques, des titrages d'oxydoréduction, pour suivre des titrages par précipitation ou complexation, et pour déterminer des constantes d'équilibre (produit de solubilité, constante de complexation etc...).

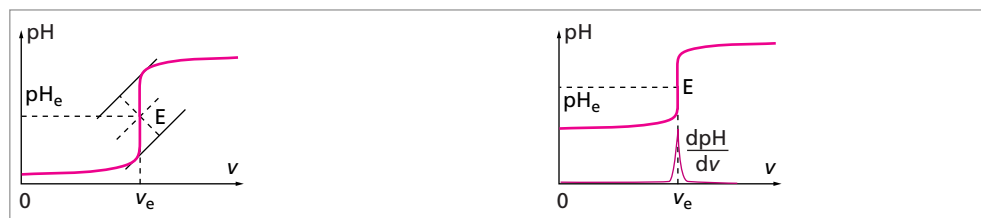
Le schéma du montage utilisé pour effectuer les dosages est identique à celui utilisé pour les dosages conductimétriques. La cellule de conductimétrie est remplacée par :

- une électrode au calomel saturé (ECS) et une électrode de verre pour les titrages acide-base,
- une électrode au calomel saturé (ECS) et une électrode inattaquable ou une électrode métallique pour les titrages d'oxydoréduction.

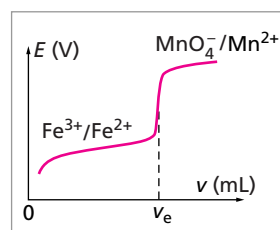
Exemple : titrage en pH-métrie. L'allure des courbes obtenues lors de différents titrages acide-base est représentée ci-dessous.



L'équivalence est déterminée à partir de la méthode des tangentes ou par la courbe dérivée dpH/dV .



Exemple : titrage d'oxydoréduction d'une solutions d'ions Fe^{2+} par une solution de MnO_4^- .
 $0 < V < V_e$: présence des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} ;
 $V > V_e$: présence des ions MnO_4^- et Mn^{2+} .

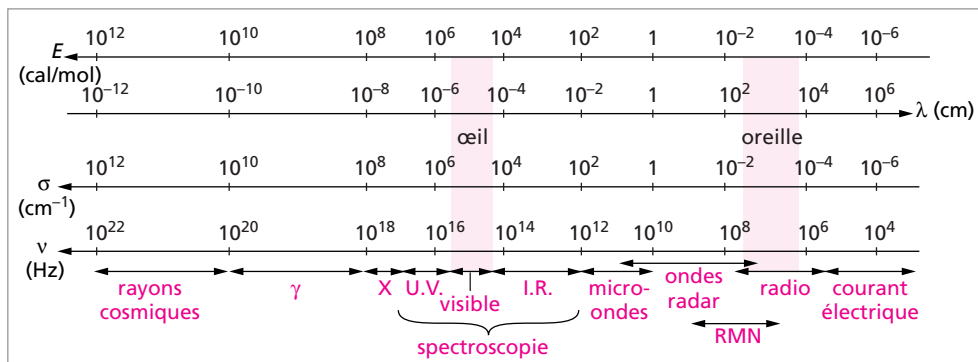


2. MÉTHODES D'IDENTIFICATION

2.1. Spectroscopie UV, visible et IR

• Absorption d'une onde électromagnétique par une molécule

Une onde électromagnétique est caractérisée par sa fréquence ν (Hz) qui est reliée à sa longueur d'onde λ (m) : $\nu = c/\lambda$ où c est la célérité de la lumière dans le vide ($c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$).



L'énergie E (kJ.mol⁻¹) d'un photon est égale à $E = h\nu = hc/\lambda$ avec h constante de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$). Une mole de photons a pour énergie $E = N_A h\nu$ avec N_A nombre d'Avogadro ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

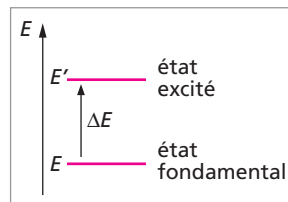
Une molécule possède une énergie propre E qui comprend : $E = E_r + E_v + E_e$

- E_r : énergie de rotation de la molécule autour de son centre de masse ;
- E_v : énergie de vibration associée aux mouvements des noyaux autour de leur position d'équilibre ;
- E_e : énergie électronique pour les électrons ;

La différence d'énergie entre deux niveaux n'est pas du même ordre de grandeur :

$$\Delta E_r \ll \Delta E_v \ll \Delta E_e$$

Lorsqu'une molécule est soumise à une onde électromagnétique d'énergie pas trop élevée, une partie est transmise et une partie est absorbée par la molécule. Une molécule ne peut absorber une onde électromagnétique de fréquence ν_0 que s'il existe dans cette molécule deux niveaux d'énergie E et E' tels que $\Delta E = (E' - E) = h\nu_0$.



Remarque : la molécule dans l'état excité retombe à son état initial par des phénomènes complexes de désexcitation appelés phénomènes de relaxation.

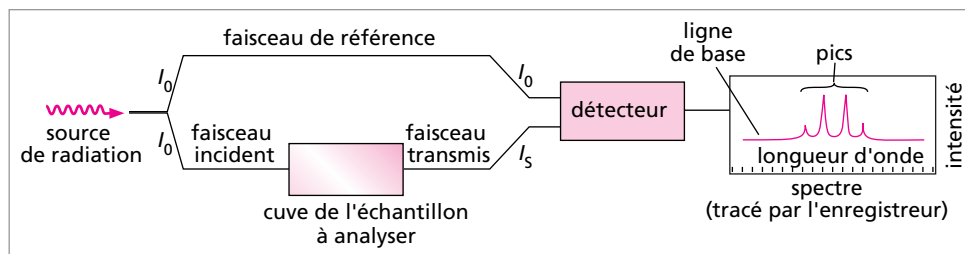
Selon les niveaux d'énergie mis en jeu, la longueur d'onde de l'onde absorbée correspond à différentes parties du spectre des radiations électromagnétiques :

- $\Delta E_r = 0,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \rightarrow$ domaine des micro-ondes

- $\Delta E_v = 10 \text{ à } 50 \text{ kJ.mol}^{-1} \rightarrow$ domaine de l'infra-rouge (IR)
- $\Delta E_c = 500 \text{ kJ.mol}^{-1} \rightarrow$ domaine de l'ultra-violet (UV) et visible

• Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre

Le schéma de principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau est donné ci-dessous.



Le faisceau émanant de la source de radiations électromagnétiques est dédoublé en un faisceau de référence et un faisceau incident d'égales intensités.

La source de radiations électromagnétiques est différente suivant la gamme de longueurs d'onde étudiée :

UV \rightarrow lampe à hydrogène

visible \rightarrow lampe à filament de tungstène

IR \rightarrow filament à incandescence

• Loi de Beer-Lambert

L'absorption des radiations électromagnétiques par une substance peut être caractérisée par deux grandeurs : la transmittance et l'absorbance.

– Transmittance T définie par la relation : $T = \frac{I_s}{I_0}$

avec I_0 et I_s : intensité du faisceau incident et du faisceau transmis

– Absorbance A (ou densité optique) définie par la relation : $A = \log \left(\frac{I_0}{I_s} \right)$

– Loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon_\lambda \cdot \ell \cdot c$

où ε_λ est le coefficient d'extinction molaire ou coefficient d'absorption molaire ; il dépend de la substance étudiée, du solvant, de la température et de la longueur d'onde ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ; ℓ est longueur de la cuve (cm) et c la concentration de la solution (mol.L^{-1}).

Pour un mélange constitué de plusieurs substances différentes, chaque substance possède sa propre absorbance A_i : $A_i = \varepsilon_{\lambda_i} \cdot \ell \cdot c_i$

L'absorbance totale du mélange est égale à :

$$A = \sum A_i = \ell \sum \varepsilon_{\lambda_i} \cdot c_i$$

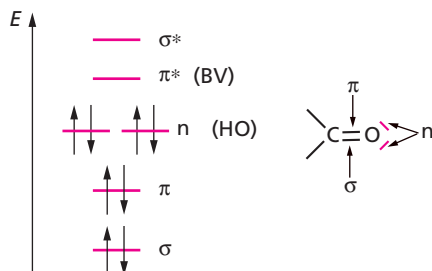
• Spectroscopie ultra-violet et visible

La région UV du spectre électromagnétique s'étend de 10 à 400 nm, mais le domaine de fonctionnement des appareils usuels est de 200 à 400 nm (l'air étant opaque au-dessous de 190 nm). Le domaine du visible est de 400 à 800 nm.

Les différents types de transitions possibles au sein des molécules sont :

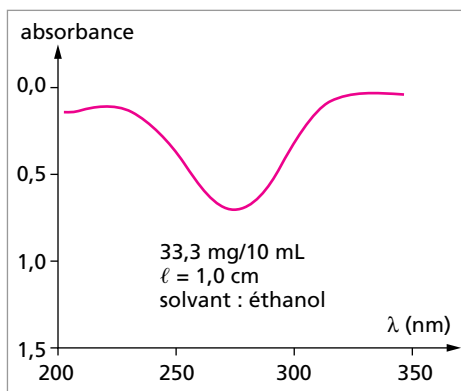
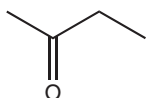
- $\sigma \longrightarrow \sigma^*$, très énergétiques ($\lambda < 190$ nm), non décelées par les appareils classiques ;
- $n \longrightarrow \pi^*$, les moins énergétiques, ont lieu pour λ de l'ordre de 280 nm ;
- $\pi \longrightarrow \pi^*$, elles dépendent beaucoup du degré de conjugaison du système étudié.

Exemple : niveaux d'énergie de la double liaison carbone-oxygène



Les spectres sont tracés en représentant l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ . À l'absorption maximale correspond λ_{\max} .

Exemple : Spectre UV ci-contre de la butan-2-one de formule :



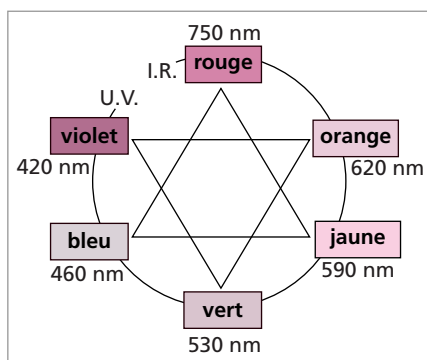
Groupe	C—C et C—H	C=C	C=C—C=C	C=O	C=C—C=O
$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\ll 200$	170	215-220	280	225-320

Les groupes d'atomes responsables de l'absorption des radiations électromagnétiques sont des groupes chromophores (tableau ci-dessus) : ce sont donc des groupes insaturés permettant des transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ ou $n \longrightarrow \pi^*$. Lorsque deux chromophores sont conjugués, on constate un effet bathochrome (déplacement des maxima d'absorption vers les grandes longueurs d'onde).

Une molécule à très forte délocalisation électronique est colorée et a la couleur complémentaire de la radiation qu'elle absorbe. Deux couleurs complémentaires sont diamétralement opposées sur l'étoile des couleurs (figure page suivante).

Pour réaliser les spectres UV, les cuves contenant les substances à analyser sont généralement en quartz et il est possible d'utiliser des solvants aqueux ou des solvants organiques (qui n'absorbent pas dans le domaine d'analyse étudié).

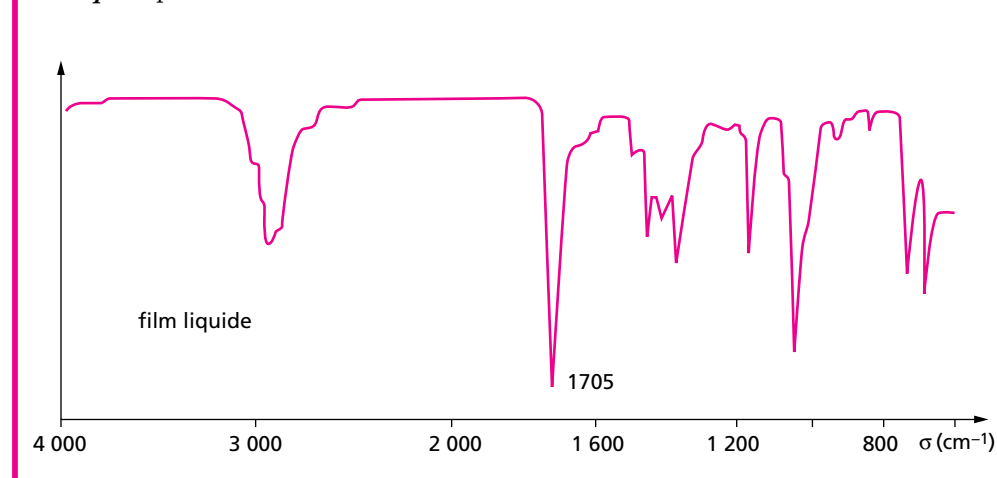
Les spectres UV-visible permettent la détection de groupes insaturés au sein des molécules organiques et les applications quantitatives sont très nombreuses (exemples : déterminer la concentration d'une substance colorée à partir d'une courbe d'étalonnage, suivi de la concentration d'une substance au cours d'une réaction).



• Spectroscopie infra-rouge

Sur un spectre IR, la transmittance T (%) est représentée en ordonnée et le nombre d'onde $\sigma = 1/\lambda$ (cm^{-1}) en abscisse.

Exemple : spectre IR de la butan-2-one.



Le domaine habituellement utilisé est celui de l'IR moyen : $2,5 < \lambda < 16 \mu\text{m}$ c'est-à-dire $625 < \sigma < 4000 \text{ cm}^{-1}$. Le domaine compris entre 625 et 1500 cm^{-1} correspondant à une multitude de petits pics est appelé empreinte digitale de la molécule.

Les transitions observées étant des transitions entre les niveaux d'énergies de vibrations moléculaires (vibrations d'élongation ou de déformation), les bandes d'absorption des différentes liaisons de la molécule apparaissent à des nombres d'onde caractéristiques (tableau ci-après). On a ainsi des informations sur la présence des groupes fonctionnels dans la molécule (pour $\sigma > 1300 \text{ cm}^{-1}$).

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O—H alcool libre	Valence	3580-3670	F ; large
O—H alcool lié	Valence	3200-3400	F ; large
N—H amine primaire : 2 bandes ; secondaire : 1 bande ; imine	Valence	3100-3500	m
N—H amide	Valence	3100-3500	F
C _{sp} —H	Valence	3300-3310	m ou f
C _{sp2} —H	Valence	3000-3100	m
C _{sp2} —H aromatique	Valence	3030-3080	m
C _{sp3} —H	Valence	2800-3000	F
C _{sp2} —H aldéhyde	Valence	2750-2900	m
O—H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2250	f
C≡N ;	Valence	2120-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1700-1840	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acide	Valence	1770-1820	F
C=O ester	Valence	1700-1740	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730	F
C=O acide	Valence	1680-1710	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1625-1685	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	variable ; 3 ou 4 bandes
N=O	Valence	1510-1580 1325-1365	F ; 2 bandes
C=N	Valence	1600-1680	F
N—H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{sp3} —H	Déformation	1415-1470	F
C _{sp3} —H (CH ₃)	Déformation	1365-1385	F ; 2 bandes
P=O	Valence	1250-1310	F
C—O	Valence	1050-1450	F
C—N	Valence	1020-1220	m
C—C	Valence	1000-1250	F
C—F	Valence	1000-1040	F
C _{sp2} —H (—CH=CH—) E Z	Déformation Déformation	950-1000 650-770	F m
C _{sp2} —H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 690-770	F ; 2 bandes

C _{sp2} —H aromatique <i>o</i> -disubstitué <i>m</i> -disubstitué <i>p</i> -disubstitué	Déformation Déformation Déformation	735-770 750-810 et 680-725 800-860	F F et m ; 2 bandes F
C _{sp2} —H aromatique trisubstitué 1,2,3 1,2,4 1,3,5	Déformation Déformation Déformation	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes F ; 2 bandes
C—Cl	Valence	700-800	F
C—Br	Valence	600-750	F
C—I	Valence	500-600	F

F : fort ; m : moyen ; f : faible.

L'interprétation des vibrations des molécules diatomiques se fait à partir du modèle de l'oscillateur harmonique.

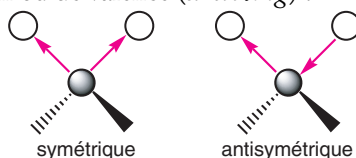
Lorsque cette molécule est soumise à l'action d'une onde électromagnétique caractérisée par la fréquence ν , il y a résonance, c'est-à-dire absorption, lorsque $\nu = \nu_0$. Le nombre d'onde correspondant est donné par la relation :

$$\sigma_0 = \frac{\nu_0}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

et k constante de raideur du ressort, appelé constante de force de la liaison.

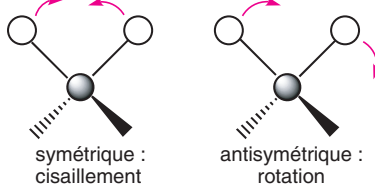
Plus la multiplicité d'une liaison est importante (c'est-à-dire, plus une liaison est forte), plus la constante k est grande et plus σ_0 est élevé. Pour une molécule polyatomique, le phénomène est plus complexe. Pour un atome de carbone tétragonal, on distingue :

– des vibrations d'élongation ou de valence (*stretching*) :

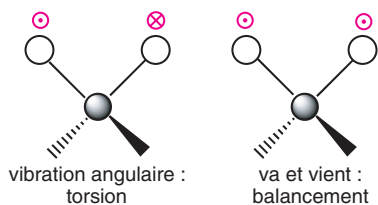


– vibrations de déformation angulaire (*bending*) qui modifient les angles des liaisons :

dans le plan :



hors du plan :



⊙ arrière du plan ⊗ avant du plan

Les spectres IR sont réalisés pour les produits solides en les mettant en suspension dans du nujol (paraffine liquide) ou en les incorporant dans une pastille de KBr anhydre. Les liquides sont étudiés purs sous forme de film (une goutte entre deux fenêtres en NaCl) ou en solution dans une cellule. Le solvant souvent utilisé est le tétrachlorure de carbone. Toute trace d'eau est à proscrire lors de la réalisation de spectres IR.

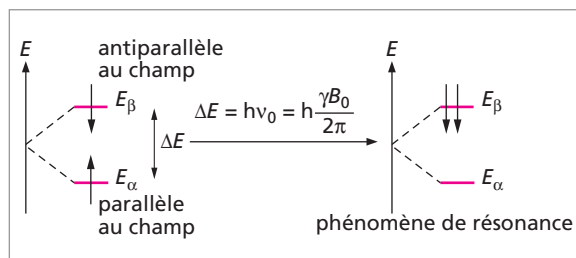
Actuellement, il existe des appareils très perfectionnés, des spectromètres à transformées de Fourier, et, un grand nombre de spectres des composés les plus courants sont référencés dans des tables.

Comme la spectroscopie IR permet d'identifier les groupes fonctionnels d'une molécule, on peut l'utiliser afin d'identifier un produit inconnu, de vérifier la pureté d'un produit, de suivre l'avancement d'une réaction ou pour réaliser un dosage à partir d'une courbe d'étalonnage.

2.2. La résonance magnétique nucléaire (RMN)

• Principe de la RMN

Un électron possède un spin. Comme les protons et les neutrons possèdent aussi un spin, les noyaux de masse impaire (H, F, P ...) ont un spin nucléaire non nul et se comportent magnétiquement comme de petits aimants. Lorsque le proton de spin 1/2, noyau le plus couramment utilisé en RMN, est placé dans un champ magnétique extérieur \vec{B}_0 , le moment magnétique nucléaire peut prendre deux orientations. Il y a apparition de deux niveaux d'énergie dont la différence est proportionnelle au champ magnétique. On dit qu'il y a levée de dégénérescence des niveaux d'énergie.



avec γ rapport gyromagnétique, grandeur caractéristique du noyau.

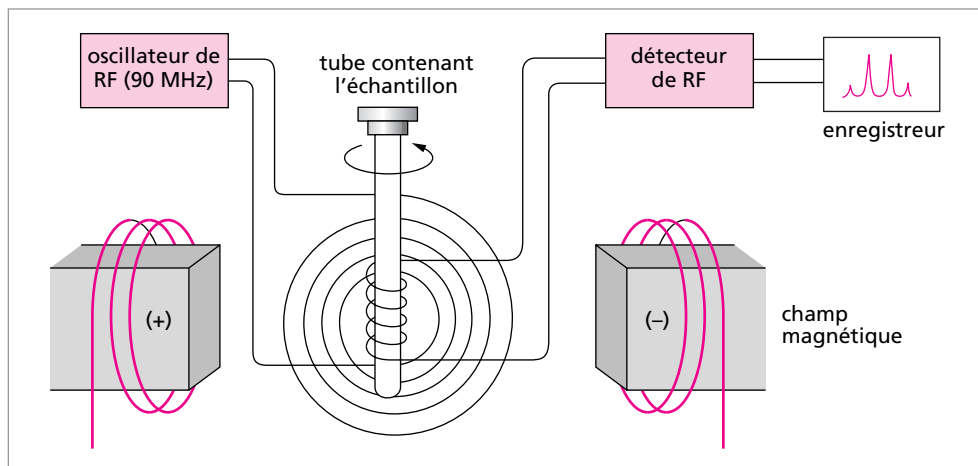
L'absorption d'un photon d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine des radiofréquences ($10^{-1} < \lambda < 10^3$ m) provoque le retournement du spin nucléaire du proton du niveau α au niveau β : c'est le phénomène de résonance.

La RMN est une technique permettant de détecter l'environnement d'un noyau. En effet, chaque atome d'hydrogène d'une molécule est soumis à un champ magnétique local qui est la somme du champ magnétique externe appliqué et d'un champ magnétique créé par les mouvements des liaisons et des atomes voisins.

Dans une molécule, les protons d'environnement électronique différent résonnent à des fréquences différentes, par contre les protons de même environnement résonnent à la même fréquence : ils sont dits chimiquement équivalents.

• Schéma de principe du spectromètre

Les radiations électromagnétiques utilisées en RMN appartiennent au domaine des ondes radios. Les molécules analysées sont placées dans un champ magnétique d'intensité élevée (de 1,5 à 14 T).



L'échantillon analysé est dissous dans un solvant deutéré inerte. L'utilisation d'un solvant deutéré permet d'éviter qu'il y ait interférence entre les protons du solvant et ceux de l'échantillon, le deutérium résonnant dans un domaine très différent du proton. Cette solution est versée dans un tube en verre cylindrique de 5 mm de diamètre et de 20 cm de hauteur. Ce tube placé au centre de la bobine est maintenu sous agitation rotative grâce à de l'air comprimé.

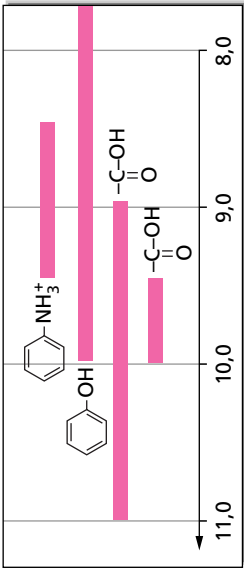
• Spectres RMN

Déplacement chimique (δ) : sur les spectres RMN, la grandeur portée en abscisse est le déplacement chimique δ exprimé en ppm afin d'avoir une grandeur indépendante de la fréquence de la radiation utilisée :

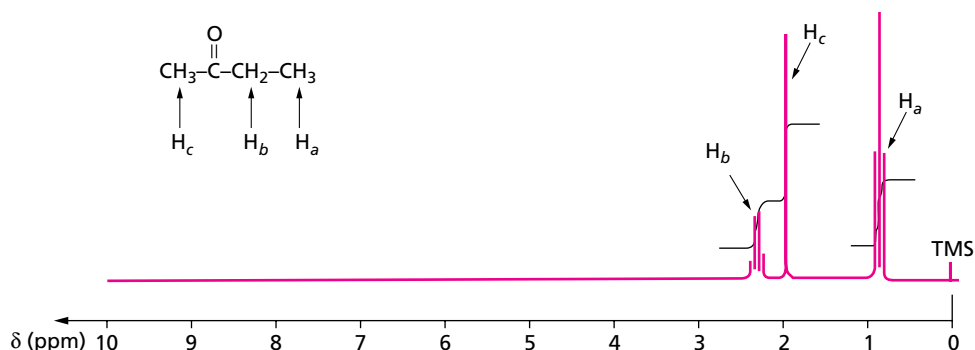
$$\delta = \frac{(\nu - \nu_{\text{réf}})}{\nu_0} \times 10^6$$

avec ν fréquence de résonance des protons considérés, $\nu_{\text{réf}}$ fréquence de résonance des protons d'une molécule utilisée comme référence et ν_0 fréquence (en MHz) à laquelle l'appareil fonctionne.

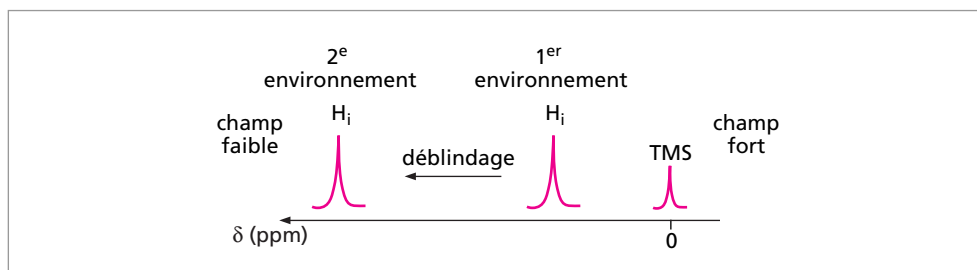
Lors de la réalisation d'un spectre RMN, une référence interne est souvent utilisée : le tétraméthylsilane (TMS) de formule $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Tous les protons de cette molécule donnent un pic unique (singulet) situé à droite du spectre, pour lequel on fixe $\delta = 0$ ppm (ppm = partie par million). Les valeurs usuelles de δ sont comprises entre 0 et 10 ppm (tableau ci-après).



Exemple : spectre RMN¹H de la butan-2-one (200 MHz, solution CDCl₃).



Blindage - déblindage : lorsque la densité électronique est forte autour du noyau étudié, on dit que le noyau résonne à champ fort (faibles valeurs de δ) et que le proton est blindé. Lorsque la densité électronique est faible autour du noyau étudié (par exemple en présence de substituants électroattracteurs), on dit que le noyau résonne à champ faible (fortes valeurs de δ) et que le proton est déblindé.



Exemple : sur le spectre RMN de la butan-2-one, les protons du groupe méthyle sortent à des valeurs de δ différentes selon leur environnement. En effet, le pic des protons de type H_a est situé à 0,9 ppm tandis que le pic des protons de type H_c est situé à 2 ppm. Les protons de type H_c sont déblindés.

Courbe d'intégration : on superpose souvent sur le spectre RMN, une courbe d'intégration (exemple ci-dessus) qui permet de mesurer l'intensité relative d'un signal, grandeur proportionnelle au nombre de protons équivalents responsables de cette absorption.

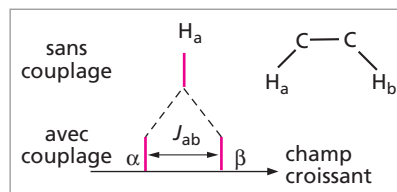
Couplage spin-spin : la résonance des protons équivalents produit souvent un multiplet c'est-à-dire un groupe de pics centrés sur δ et équidistants les uns des autres. Ce phénomène est provoqué par le couplage spin-spin c'est-à-dire par l'interaction du spin d'atomes d'hydrogène voisins avec le spin du noyau en résonance.

Exemple : pour le proton H_a , il y a deux possibilités de couplage avec le proton H_b :

- soit le spin du proton H_b est parallèle à B_0 (état α) et la résonance de H_a se produit à un champ plus faible ;

- soit le spin du proton H_b est antiparallèle à B_0 (état β) et la résonance de H_a se produit à un champ plus fort.

Ces deux possibilités ont pour conséquence un dédoublement ou fragmentation du pic de H_a qui apparaît sous forme d'un doublet dont les deux pics ont la même intensité. La distance entre les deux pics du doublet, dite constante de couplage J_{ab} , est indépendante de l'intensité du champ extérieur.



Règle des « $n + 1$ » : un groupe de m protons équivalents (H_a) voisins de n protons (H_b) (équivalents entre eux mais non équivalents aux protons H_a), apparaît sous forme d'un multiplet de $(n + 1)$ pics dont la somme des aires des pics est proportionnelle à m .

Le couplage spin-spin respecte la règle des « $n + 1$ ». Les intensités relatives de ces pics sont données par la règle du triangle de Pascal.

n (nombre d'H voisins équivalents)	$(n + 1)$ pics	Profil des pics (abrev.)	Intensités relatives des pics
0	1	Singulet (s)	1
1	2	Doublet (d)	1 1
2	3	Triplet (t)	1 2 1
3	4	Quadruplet (q)	1 3 3 1
4	5	Quintuplet (quin)	1 4 6 4 1
5	6	Sextuplet (sex)	1 5 10 10 5 1
6	7	Septuplet (sep)	1 6 15 20 15 6 1

Chaque nombre de ce triangle est la somme des deux nombres les plus proches de lui sur la ligne supérieure. Les couplages spin-spin les plus souvent observés avec les groupes alkyle sont représentés ci-après.

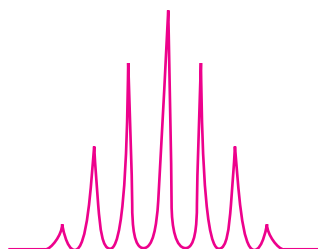
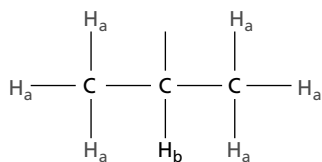
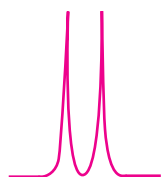
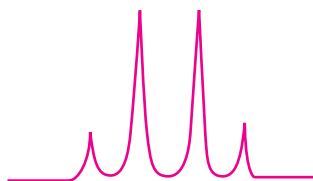
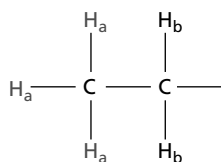
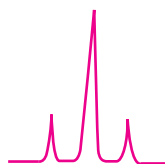
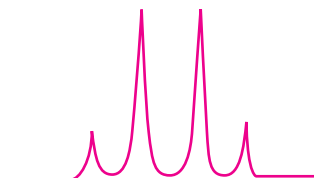
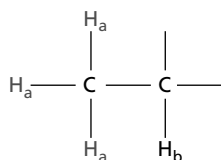
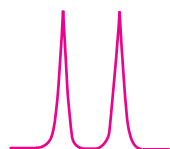
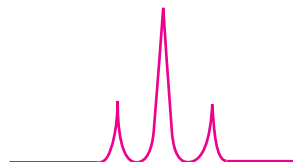
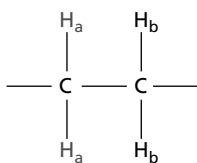
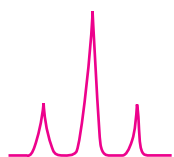
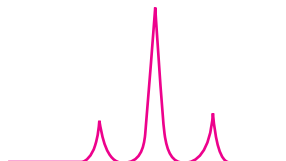
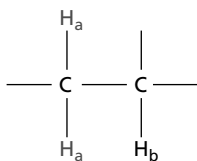
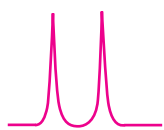
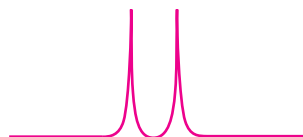
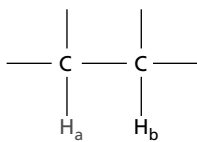
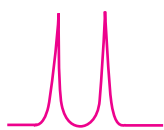
La spectroscopie RMN du proton permet de reconstituer la formule développée d'une molécule en utilisant le phénomène de couplage, les données des déplacements chimiques et de la courbe d'intégration. Il est possible de l'utiliser pour identifier un produit inconnu, pour vérifier la pureté d'un produit, pour suivre l'avancement d'une réaction ou pour distinguer des diastéréoisomères (exemple : Z et E) etc...

Depuis les années 1980, la RMN est utilisée dans le domaine du diagnostic médical, c'est l'imagerie par résonance magnétique ou IRM.

motif de fragmentation
pour H_a

structure

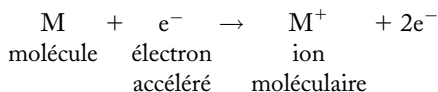
motif de fragmentation
pour H_b



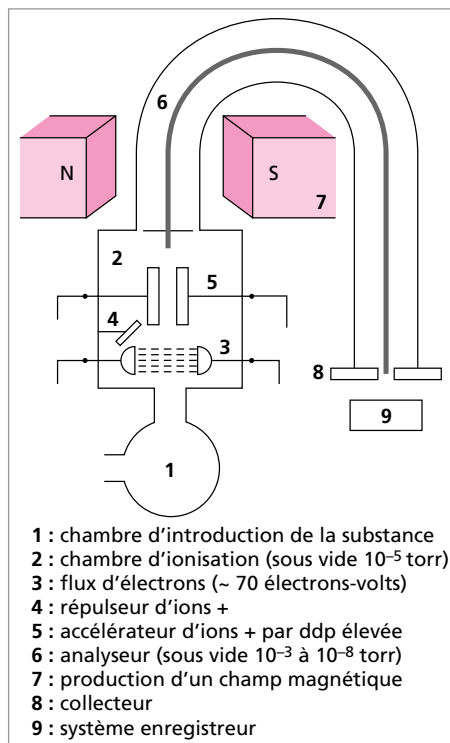
2.3. La spectrométrie de masse

• Schéma de principe d'un spectrographe de masse

La substance à analyser est introduite dans une chambre de volatilisation, maintenue sous vide, pour la faire passer à l'état gazeux. Ensuite, les molécules sont ionisées par bombardement d'électrons accélérés sur la substance, sous vide poussé.



Pour dissiper l'excédent d'énergie acquis, chaque molécule éjecte un électron et donne naissance à un cation-radical, appelé ion moléculaire M^+ , qui se fragmente ensuite par rupture des liaisons. Les molécules non ionisées et les fragments non chargés sont éliminés tandis que les ions formés sont accélérés par un champ électrique puis déviés par un champ magnétique selon une trajectoire demi-circulaire. Le rayon de la trajectoire est proportionnel au rapport m/q ; m étant la masse de l'ion et q la charge de l'ion $q = ze$. En général $z = 1$, c'est-à-dire que les espèces sont monochargées. Un collecteur détecte l'impact des ions qui sont triés en faisant varier le champ électrique.

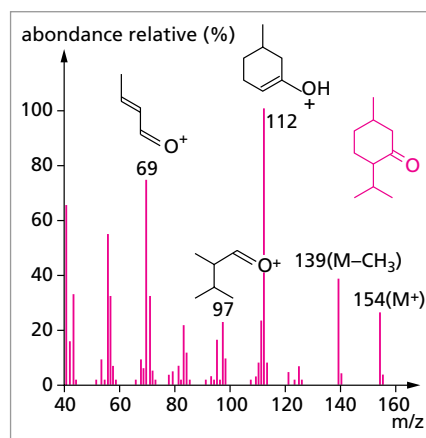


• Spectre de masse

Le spectre de masse est la représentation de l'abondance relative des ions en fonction de m/z : c'est donc un histogramme et non un spectre de raies (bandes) au sens habituel du terme. Comme en général $z = 1$, les ions sont représentés selon leur masse.

Exemple : spectre de masse de la menthone.

Le pic relatif à la masse la plus élevée est dit pic parent et correspond directement à la masse molaire du composé. D'autre part, l'ion parent a subi des fragmentations. Le pic le plus intense, appelé pic de base, est un ion particulièrement stable et correspond à la fragmentation la plus probable. Comme les molécules se fragmentent de manière relativement prévisible, l'étude des fragmentations permet de reconstituer les types de liaisons et la structure moléculaire de la



substance étudiée. Actuellement, des algorithmes de comparaison permettent de retrouver dans une spectrothèque les spectres les plus semblables à celui étudié.

2.4. Exemples d'identification de molécules organiques

• Exemple 1 (d'après CAPES 1992)

On fait réagir de l'éthanoate d'éthyle sec contenant environ 2 % d'éthanol avec du sodium. Il se produit une réaction vigoureuse et, après extraction et distillation sous pression réduite, on obtient un produit liquide A de formule $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ dont le spectre infra-rouge présente une bande d'absorption très intense à 1743 cm^{-1} . Par ailleurs, on a obtenu le spectre RMN¹H du produit A sur lequel on observe les signaux suivants :

Déplacements chimiques δ (ppm)	Multiplicité	Intégration (en cm) $\rightarrow n_H$	Attribution des pics
4,2	quadruplet	6,0 2	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2$
3,5	singulet	5,9 2	$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COO}-$
2,2	singulet	8,9 3	$\text{CH}_3-\text{CO}-$
1,3	triplet	9,1 3	CH_3-CH_2

(les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au tétraméthylsilane).

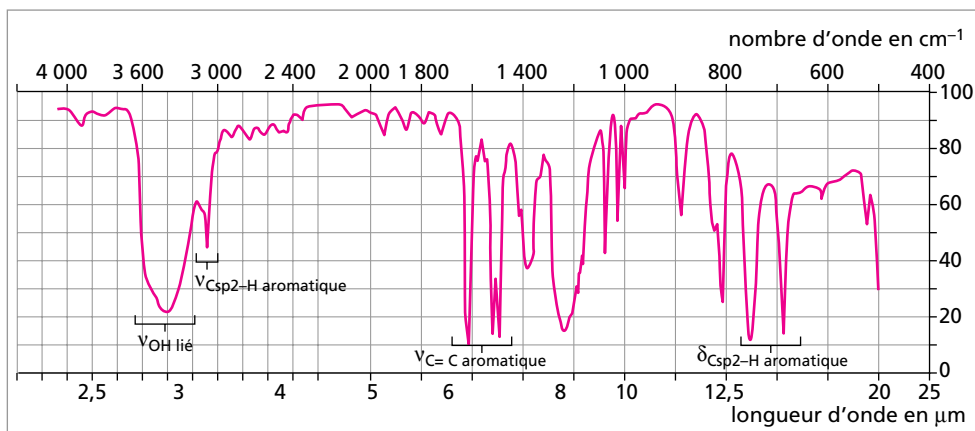
D'après le tableau p. 759, la bande d'absorption IR très intense à 1743 cm^{-1} correspond à la vibration de valence de la double liaison $-\text{C}=\text{O}$.

D'après les données RMN, il est possible de calculer le nombre de protons voisins à partir de la multiplicité des pics : on applique la règle des « $n + 1$ ». La somme des intégrations égale à 29,9 cm correspond au nombre total d'atomes d'hydrogène que la molécule possède c'est-à-dire 10 atomes d'hydrogène. Donc 1 proton correspond à une hauteur d'intégration de 2,99 cm. Il est ainsi possible de déterminer le nombre de protons correspondant à chaque pic à partir des intégrations. L'analyse de ces informations et la comparaison des valeurs des déplacements chimiques avec le tableau p. 763 permet d'attribuer les pics RMN aux différents groupes de la molécule.

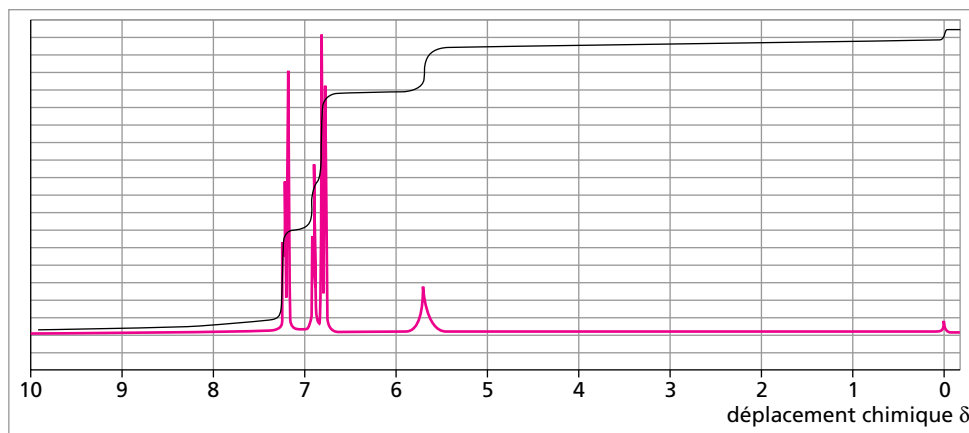
• Exemple 2 (d'après CAPES 2000)

1. Comment à partir du spectre infrarouge du phénol (figure page suivante) peut-on mettre en évidence le groupe $-\text{OH}$ et le noyau benzénique du phénol ?

La bande large et intense vers 3400 cm^{-1} correspond au groupe $-\text{OH}$ lié (c'est-à-dire qu'il y a des liaisons hydrogène intermoléculaires). Le noyau aromatique est mis en évidence par la bande à 3100 cm^{-1} (vibration de valence des $-\text{CH}$), les trois bandes vers 1500 et 1600 cm^{-1} (vibration de valence des $\text{C}=\text{C}$) et les deux bandes à 690 et 750 cm^{-1} (vibration de déformation de $-\text{CH}$ aromatique monosubstitué).



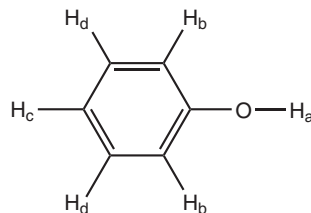
2) Le spectre RMN du phénol est donné sur la figure ci-dessous.



- Préciser la nature et le nombre de protons responsables du signal à 5,7 ppm. Justifier la valeur élevée du déplacement chimique.
- Donner la nature et le nombre de protons responsables du signal à 6,8 ppm. Justifier la multiplicité du signal.
- On observe des triplets à 6,9 ppm et à 7,2 ppm. Quels sont les protons du phénol susceptibles d'engendrer des triplets ? Attribuer chaque déplacement chimique aux protons correspondants.

Le signal qui a un déplacement chimique de 0 ppm correspond à l'étalon interne : le TMS. L'exploitation du spectre RMN conduit au tableau suivant :

δ (ppm)	$n + 1$ multiplicité	n	h intégration (cm)	n_H	type de proton
5,7	1	0	0,7	1	H_a
6,8	2	1	1,5	2	H_b
6,9	3	2	1	1	H_c
7,2	3	2	1,6	2	H_d



Le signal à 5,7 ppm correspond au proton du groupe —OH . Ce proton est déblindé (valeur élevée de déplacement chimique) car il est lié à un atome d'oxygène et au noyau aromatique.

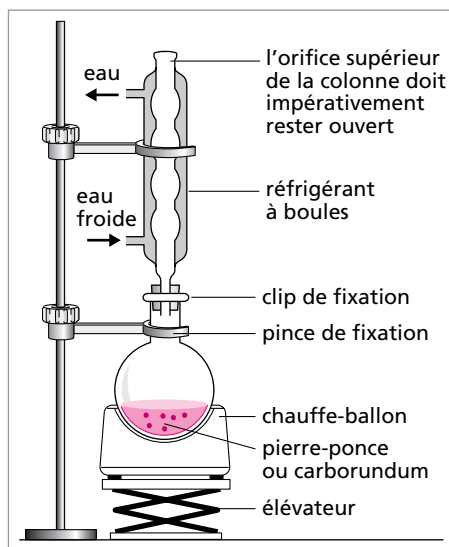
La multiplicité du signal à 6,8 ppm n'apparaît pas clairement sur le spectre, cela semble être un doublet, ce qui correspond au fait que le couplage spin-spin de chaque proton de type H_b ne peut se faire qu'avec un proton de type H_d .

Les triplets à 6,9 et 7,2 ppm correspondent à des protons couplés à deux protons voisins, ce qui est le cas des protons de type H_c et H_d .

3. TECHNIQUES DE SÉPARATION ET DE PURIFICATION

3.1. Chauffage à reflux

Le chauffage à reflux permet de réaliser une transformation chimique à la température d'ébullition du composé le plus volatil du mélange réactionnel, en général le solvant. Un réfrigérant placé au dessus du ballon permet de condenser les vapeurs de ce composé. L'intérêt de ce procédé est d'effectuer une réaction à température constante en gardant constant le volume du mélange réactionnel.



3.2. Recristallisation

La recristallisation est une technique de purification des solides qui repose sur la différence de solubilité entre le solide à purifier et les impuretés solides.

Le solide à purifier est solubilisé à chaud dans le minimum de solvant (montage à reflux) afin d'obtenir au refroidissement une solution saturée en produit à purifier. Le solvant est choisi de façon à être inerte chimiquement vis-à-vis du produit. Le produit doit être soluble à chaud et insoluble à froid dans ce solvant. Les impuretés insolubles à chaud sont éliminées par filtration à chaud. Les autres impuretés doivent rester solubles à froid dans le solvant, pendant que la recristallisation du produit se déroule au cours du refroidissement. Le solide purifié est récupéré par filtration par aspiration et séché à l'étuve.

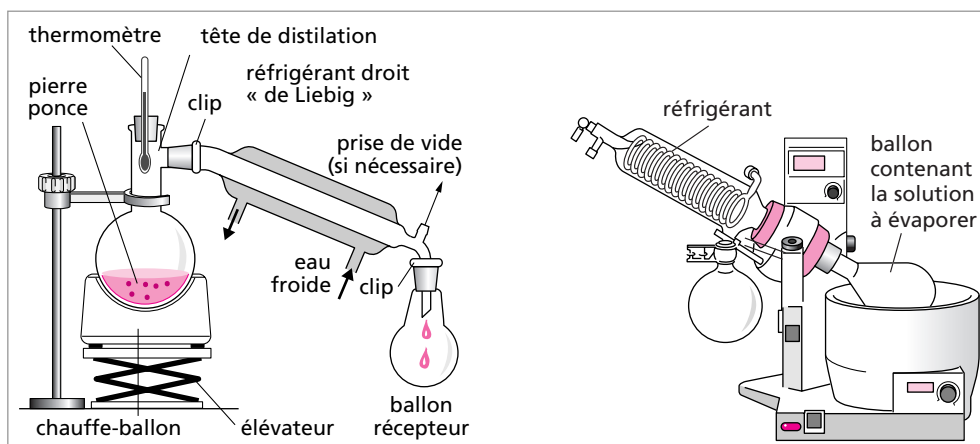
3.3. Distillation

La distillation est une méthode permettant de séparer les différents constituants d'un mélange en fonction de leur température d'ébullition. Cette technique est également utilisée pour extraire un produit ou pour déplacer un équilibre au cours d'une réaction.

La distillation peut être effectuée à pression atmosphérique ou sous pression réduite en utilisant une trompe à eau ou une pompe à palettes. L'avantage d'une distillation sous pression réduite est de pouvoir réaliser la distillation à des températures plus basses, notamment pour les liquides peu volatils ($T_{\text{éb}} > 180^{\circ}\text{C}$) ou pour les liquides qui risquent de se dégrader au cours du chauffage.

• Distillation simple

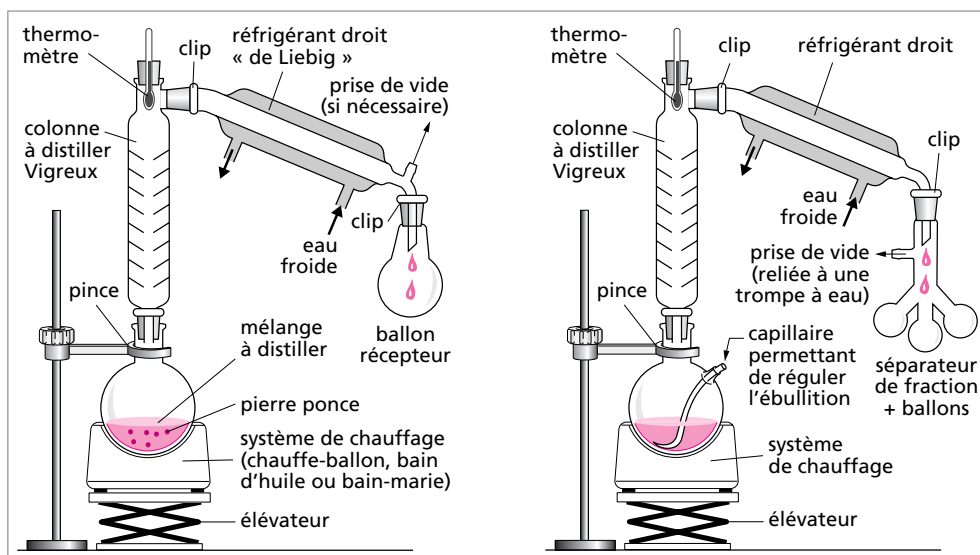
La distillation simple consiste à chauffer un liquide à sa température d'ébullition, de laisser passer les vapeurs dans une autre partie de l'appareil à distiller et de condenser ces vapeurs à l'aide d'un réfrigérant. Cette technique est surtout utilisée pour éliminer le solvant du milieu réactionnel à l'aide d'un évaporateur rotatif relié à une trompe à eau pour fonctionner sous vide (pression de 12 à 30 mm de mercure).



• Distillation fractionnée

La distillation fractionnée d'un mélange de plusieurs liquides miscibles consiste à utiliser une colonne à distiller pour séparer les différents constituants du mélange en fonction de leur température d'ébullition. Au niveau de chaque plateau de la colonne à distiller, il s'établit un équilibre thermodynamique liquide-vapeur (voir chapitre de thermochimie). Du bas au haut de la colonne, la vapeur s'enrichit en composé le plus volatil. Si la hauteur de colonne est suffisante, le composé le plus volatil est recueilli pur en fin de distillation.

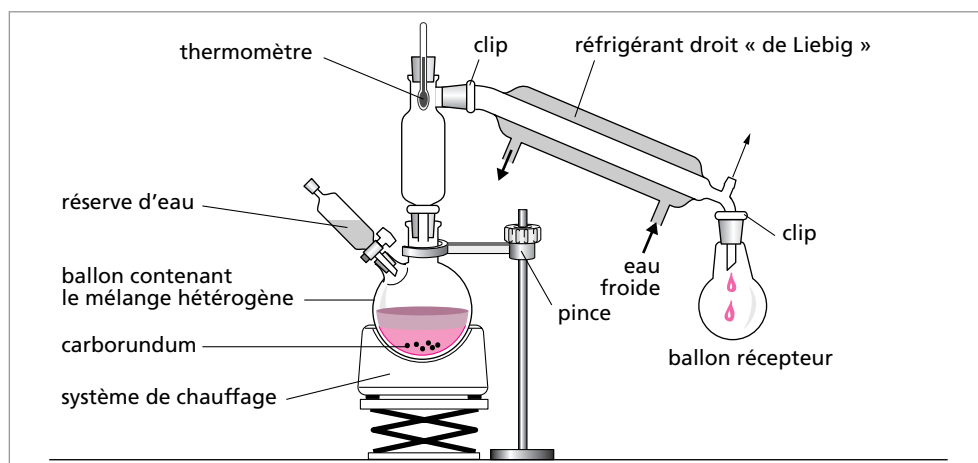
Les schémas de montage de distillation fractionnée sous pression atmosphérique et sous pression réduite sont représentés ci-dessous.



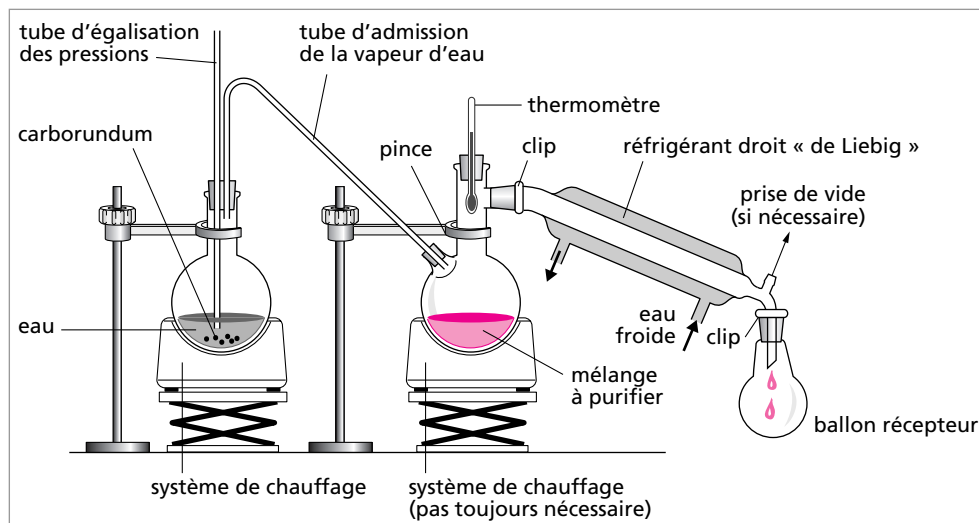
• Hydrodistillation

L'hydrodistillation ou l'entraînement à la vapeur d'eau est la distillation d'un mélange non miscible d'eau et d'un liquide de température d'ébullition élevée qui forment un hétéroazéotrope. Ainsi le mélange est plus volatil que chaque constituant pur du mélange, et ce quelle que soit la composition de ce mélange. L'hydrodistillation est surtout utilisée pour extraire les huiles essentielles des végétaux. Il existe deux montages pour réaliser une hydrodistillation.

– L'entraînement à la vapeur d'eau *in situ* consiste à introduire l'eau directement dans le milieu réactionnel et à chauffer l'ensemble. Cette technique n'est utilisée que pour les produits peu sensibles à l'hydrolyse.



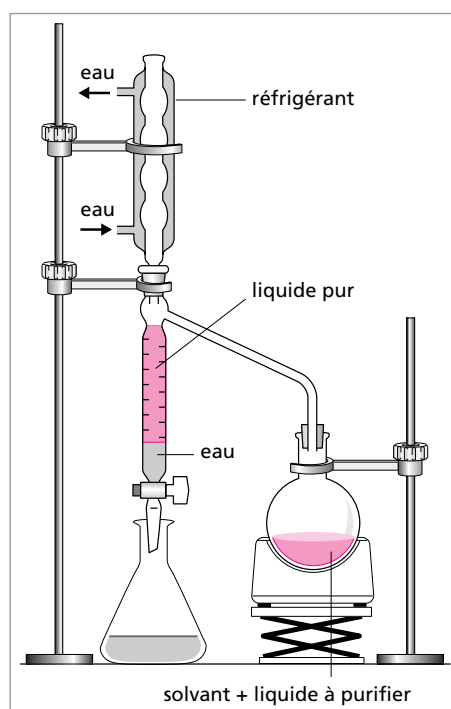
– l'entraînement à la vapeur d'eau *ex situ* : l'eau est introduite sous forme de vapeur dans le milieu réactionnel.



• Appareil de Dean-Stark

L'appareil de Dean-Stark permet d'effectuer un entraînement à la vapeur continu avec un solvant organique qui forme un hétéroazéotrope avec le liquide à purifier. Le mélange hétéroazéotropique est recueilli dans un tube gradué. Il y a démixion et l'eau, plus dense que le solvant organique, correspond à la phase inférieure.

Cet appareil est surtout utilisé pour déplacer des équilibres qui libèrent de l'eau comme les estérifications et les acétalisations.



3.4. Extraction

• Extraction liquide-liquide / décantation

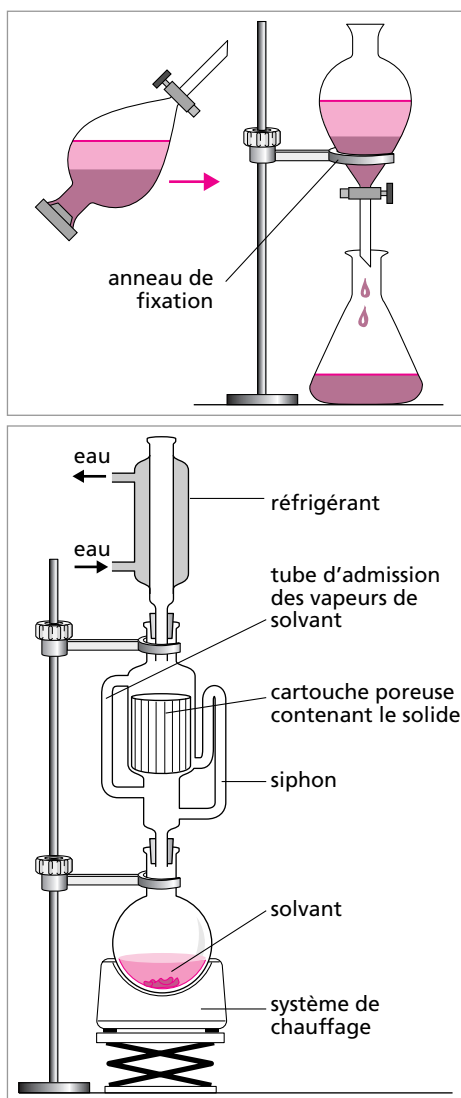
L'extraction liquide-liquide est réalisée à partir de deux liquides non miscibles, de différentes densités, qui forment deux phases par décantation. Le composé liquide à extraire doit être plus soluble dans le solvant d'extraction que dans le solvant de départ. Il est possible d'écrire la constante de partage apparente K_{app} du composé à extraire :

$$K_{app} = \frac{C_S}{C_A}$$

avec C_S concentration du composé à extraire dans la phase organique, C_A concentration du composé à extraire dans la phase aqueuse. Cette technique est également utilisée pour laver un solvant organique. Il est possible de modifier la constante de partage apparente du composé à extraire en ajoutant un sel (NaCl) à la phase organique. Ce procédé est appelé relargage. Il permet de mobiliser toutes les molécules d'eau pour solvater les cations (action déshydratante de la phase aqueuse sur la phase organique), de diminuer la solubilité dans la phase aqueuse du composé à extraire et d'augmenter la densité de la phase aqueuse.

• Extraction solide-liquide : extracteur de soxhlet

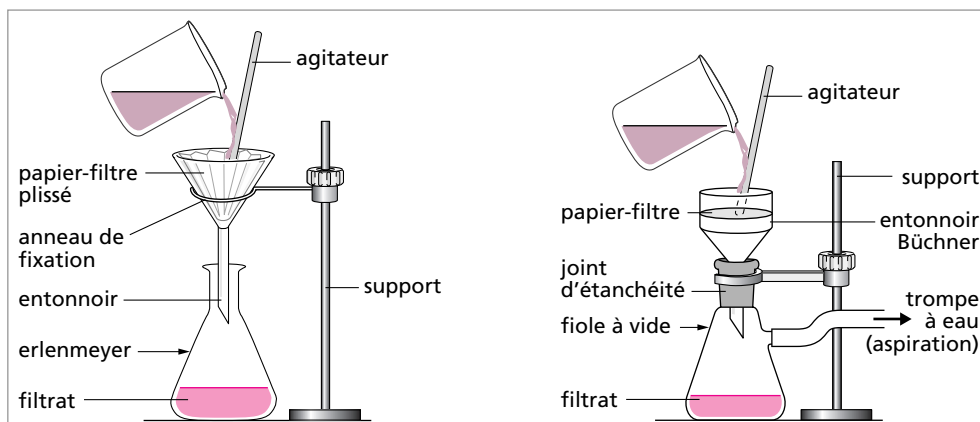
L'extracteur de soxhlet est utilisé pour purifier des solides en réalisant un grand nombre d'extraction solide-liquide, pour extraire un constituant d'un solide, pour déplacer les équilibres des réactions d'aldolisation-cétolisation. En portant à ébullition le solvant contenu dans le ballon, les vapeurs de solvant montent jusqu'au réfrigérant et sont condensées dans la cartouche. Lorsque la partie supérieure est pleine, le contenu s'écoule dans le ballon par le siphon.



3.5. Filtration

La filtration permet de séparer les solides des liquides. Il existe deux types de filtration :

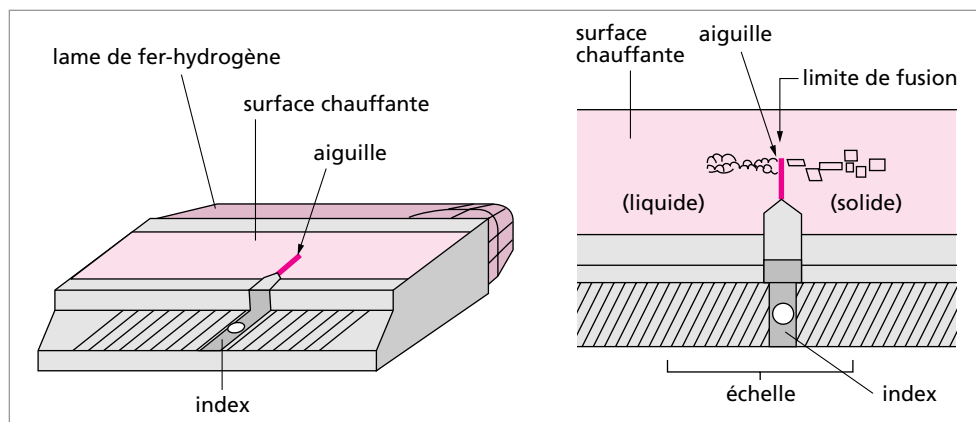
- filtration par gravité en utilisant un papier filtre placé dans un entonnoir ; le liquide s'écoule librement sous la seule action de son poids ;
- filtration par aspiration en utilisant un papier filtre disposé sur un Büchner ou un filtre en verre fritté de porosité déterminée, relié à une trompe à eau afin d'accélérer la filtration.



3.6. Séchage

Pour sécher un liquide organique, un agent desséchant est ajouté. L'agent desséchant est un sel anhydre de MgSO_4 , CaCl_2 ou Na_2SO_4 . L'hydrate formé prend en masse et on l'élimine par simple filtration sur papier filtre. On en ajoute jusqu'à ce qu'une partie du sel reste sous forme de fine suspension. Les solides sont séchés à l'étuve ou au dessiccateur.

3.7. Point de fusion et indice de réfraction



Le point de fusion d'un solide est mesuré à l'aide d'un banc de Köfler, bloc métallique chauffé selon une gamme de température qui augmente (de 50 à 260 °C) de la droite vers la gauche. Après étalonnage, la valeur mesurée de point de fusion peut être comparée à celle consignée dans les tables du Handbook. Il est ainsi possible de vérifier la pureté ou d'identifier un produit.

L'indice de réfraction d'un liquide est mesuré à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe. En comparant aux valeurs d'indice de réfraction consignée dans les tables du Handbook, on peut contrôler la pureté, identifier un liquide et déterminer la composition d'un mélange.

3.8. Chromatographie

Applications : la chromatographie est une méthode d'analyse qualitative (quelques pico-grammes) et quantitative (plusieurs grammes). Elle permet de séparer et de reconnaître les constituants d'un mélange. Elle peut être utilisée pour isoler et purifier des composés obtenus après réaction chimique, de vérifier la pureté des produits ou de suivre la progression d'une réaction par analyse de prélèvements à intervalles réguliers

Principe : la chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinités des substances étudiées pour deux phases, l'une fixe, appelée phase stationnaire et l'autre mobile. La phase mobile entraîne les substances à analyser. Selon la technique chromatographique utilisée, la séparation de ces substances résulte soit de leur adsorption et désorption successives sur la phase stationnaire, soit de leur différence de solubilité entre la phase mobile et la phase stationnaire. Tout repose donc sur les interactions pouvant s'établir entre, d'une part, la phase mobile et la substance à analyser, et d'autre part, entre la phase stationnaire et la substance à analyser. Le coefficient de distribution K évalue les quantités de substance à analyser entre les deux phases :

$$K = C_S / C_M$$

où C_S est la concentration du soluté dans la phase stationnaire et C_M la concentration du soluté dans la phase mobile. Les méthodes chromatographiques peuvent être classées soit d'après la nature des phases utilisées, soit d'après les phénomènes se produisant au cours de la séparation.

- **Les différents phénomènes lors de la séparation**

Chromatographie d'adsorption : la séparation est basée sur l'adsorption sélective des substances à analyser à la surface de la phase stationnaire. La vitesse de déplacement des substances dépend de deux forces : les forces d'attraction de l'adsorbant sur les substances et les forces d'entraînement de l'éluant qui tendent à les extraire. La phase stationnaire est un adsorbant. En général, plus un adsorbant est actif (ou polaire), plus il retient fortement les composés polaires. Les adsorbants les plus utilisés, classés par force d'interaction croissante avec les composés polaires, sont : le papier, la cellulose, le gel de silice et l'alumine. Le pouvoir éluant de la phase mobile liquide, c'est-à-dire sa capacité à entraîner des substances plus ou moins polaires, dépend de sa propre polarité. Il est possible de mélanger plusieurs solvants pour obtenir un éluant ayant une polarité bien définie. Le classement de plusieurs solvants par ordre de pouvoir éluant croissant est : éther de pétrole, cyclohexane tétrachlorométhane, toluène, dichlorométhane, éther diéthylique, trichlorométhane, éthanoate d'éthyle, propanone, éthanol, méthanol, eau, acide éthanoïque.

Chromatographie de partage : la phase stationnaire est un liquide adsorbé à la surface d'un support inerte. La séparation repose sur les différences de solubilité des composants dans la phase liquide. Le facteur principal déterminant la retenue du soluté par la phase stationnaire ou son déplacement avec la phase mobile, est la solubilité ; elle dépend de son coefficient de partage entre chaque phase. Généralement, on peut séparer les solutés dont

les coefficients de partage entre les deux phases sont différents. Les plus solubles dans la phase mobile se déplacent plus rapidement que ceux qui le sont moins ; inversement, les plus solubles dans la phase stationnaire y sont davantage retenus que les solutés moins solubles.

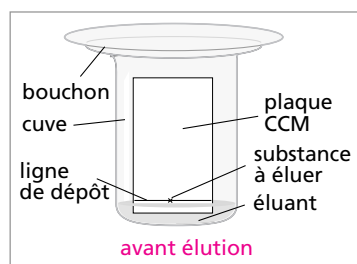
Chromatographie d'échange d'ions : la phase stationnaire est un solide ionisé ou ionisable, dont les ions sont échangeables avec ceux de la phase mobile. La séparation est fondée sur le fait que plus la charge ionique des composants est élevée, plus la rétention à la surface du solide est importante. La phase mobile est habituellement une solution tampon dont le pH permet de contrôler la mobilité des composants du mélange analysé.

Chromatographie d'exclusion stérique (ou par perméation de gel) : la phase stationnaire est constituée d'un solide poreux dont la distribution de la taille des pores est variable. En faisant migrer un mélange à analyser contenant des molécules de masses molaires variables, les molécules sont éluées en fonction de leur taille. La séparation résulte du fait que les plus grosses molécules ne peuvent pas pénétrer dans les pores tandis que les petites, pénétrant plus ou moins dans les pores en fonction de leur taille, sont retenues plus ou moins longtemps dans la colonne. Cette méthode s'applique à la séparation des molécules de polymère.

• La chromatographie sur couche mince (CCM)

Description de la technique : la phase stationnaire est une plaque de CCM constituée d'un adsorbant fixé sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. L'adsorbant est du gel de silice, de l'alumine ou de la cellulose. L'adsorbant le plus utilisé pour l'analyse d'un composé inconnu est le gel de silice. L'alumine est plutôt utilisé pour les substances ayant un caractère basique (comme les amines) et la cellulose pour les substances très polaires (comme les acides aminés et les sucres). La phase mobile appelée éluant est un solvant ou un mélange de solvants.

À environ 1 cm du bas de la plaque, on trace un trait au crayon à papier avec précaution. Ce trait est appelé ligne de dépôt. L'échantillon est déposé sur la ligne de dépôt de la plaque à l'aide d'un tube capillaire. Souvent l'échantillon est dissous ou dilué dans un solvant très volatil afin que ce solvant n'interagisse pas dans le processus de séparation. Le dépôt se présente sous forme d'une tache correspondant à 1 microlitre d'une solution diluée (2 à 5 %). Le diamètre de la tache doit être d'environ 2 mm. Si plusieurs échantillons sont déposés sur la plaque, les taches de chaque dépôt doivent être espacées d'au moins 0,5 cm. Après séchage, la plaque est introduite, en position verticale, dans une cuve (enceinte fermée) contenant l'éluant. Cette cuve doit être saturée en vapeur de solvant avant d'y introduire la plaque. Il n'y a que le bas de la plaque, en-dessous de la ligne de dépôt, qui plonge dans l'éluant. L'éluant migre lentement le long de la plaque, par capillarité, en



entraînant les composants de l'échantillon. Chaque composant de l'échantillon se déplace à sa propre vitesse derrière le front du solvant. La plaque est retirée de la cuve lorsque le front de l'éluant a migré à 1 cm du haut de la plaque. Par un trait de crayon, on repère le front de l'éluant et on fait sécher la plaque.

Lorsque les composants de l'échantillon sont colorés, leur séparation est facilement observable sur la plaque.

Dans le cas contraire, il est nécessaire de rendre visible, on dit de révéler, la position des composés sur la plaque. La plaque peut être révélée, soit en l'exposant à une lampe UV (à condition que la plaque possède un traceur UV et que la substance absorbe en

UV), soit en exposant la plaque à des vapeurs de permanganate ou de diiode qui forment des complexes colorés avec un grand nombre de substance, soit par pulvérisation sur la plaque d'un réactif (réactif de Molish) réagissant avec les substances déposées. La position des taches est marquée avec un crayon à papier.

Il est possible de mesurer, pour chaque substance, la distance parcourue (en mm) entre la ligne de dépôt et le centre de la tache, afin de calculer le rapport frontal R_f selon :

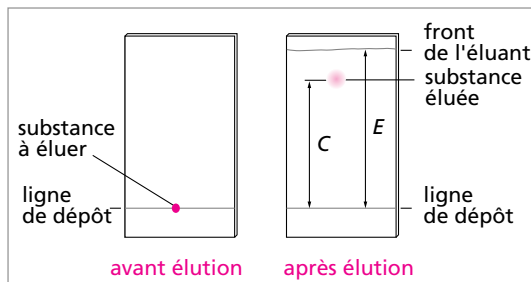
$$R_f = C/E$$

avec C distance parcourue par la substance, et E distance parcourue par l'éluant.

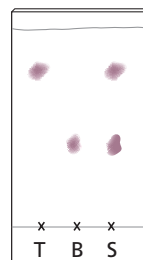
Principe de séparation : lors de la migration de l'échantillon le long de la plaque, les composés de l'échantillon se déplacent alternativement de la phase stationnaire à l'éluant. La séparation dépend des forces électrostatiques retenant le composé sur la phase stationnaire et de sa solubilité dans la phase mobile. L'action de rétention de la phase stationnaire est principalement contrôlée par des phénomènes d'adsorption. La vitesse de migration des composés va dépendre de leur nature chimique et de la nature du solvant. En général, les substances de faible polarité migrent plus rapidement que les substances polaires.

Applications de la CCM : la chromatographie sur couche mince est une technique chromatographique analytique. Le rapport frontal d'une substance est une constante à condition de respecter, pour chaque analyse, les mêmes conditions chromatographiques : éluant, nature de la plaque CCM, quantité d'échantillon déposé.

Cette technique est généralement utilisée pour identifier les différents composés d'un mélange ou pour vérifier la pureté d'un composé. Elle peut aussi permettre de suivre la progression d'une réaction chimique, de contrôler une séparation effectuée sur une colonne chromatographique ou de rechercher le solvant adéquat avant de faire une chromatographie sur colonne.



Exemple : chromatographie d'un sirop de menthe. Trois dépôts sont effectués ; T : colorant jaune de tartrazine (E 102), B : colorant bleu de bleu patenté (E 131), S : colorant vert extrait du sirop de menthe. Après migration, le chromatogramme obtenu est représenté ci-contre. On peut en conclure que le colorant vert du sirop de menthe est constitué de deux colorants : la tartrazine (E 102) et le bleu patenté (E 131).



• La chromatographie sur papier

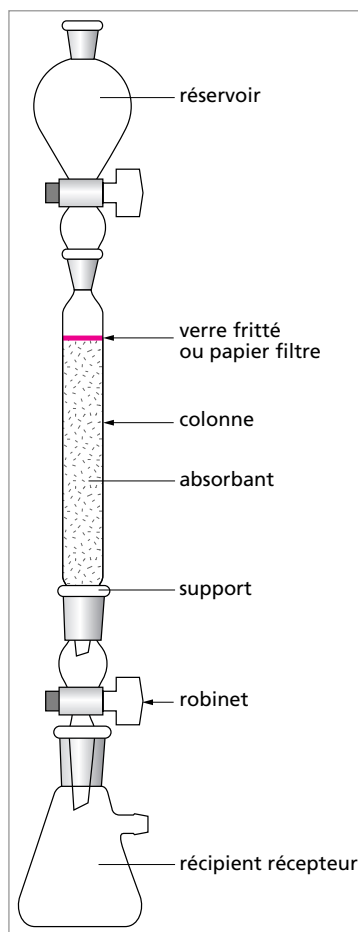
Description de la technique : la phase stationnaire est constituée d'eau adsorbée sur la cellulose d'un papier ou liée chimiquement à elle. Le papier utilisé peut être du papier filtre ordinaire mais il est préférable d'utiliser du papier conçu pour cet usage car il possède un faible taux d'impuretés et ses caractéristiques physiques sont uniformes. La phase mobile est un solvant organique et l'eau. Il est donc préférable d'utiliser un solvant organique miscible à l'eau. La procédure de mise en oeuvre de cette technique est comparable à celle de la chromatographie sur couche mince. Les tâches des dépôts sont en général plus larges et il est nécessaire de faire deux ou trois dépôts par tâche, en laissant sécher entre chaque dépôt. Le calcul du rapport frontal s'effectue de la même manière que pour la CCM.

Principe de séparation : bien que la chromatographie sur papier soit une méthode dont la procédure ressemble à la chromatographie sur couche mince, le principe de séparation repose plutôt sur des phénomènes de partage. En général, les composés les plus solubles dans l'eau ou ceux qui forment des liaisons hydrogène sont fortement retenus par la phase stationnaire et migrent lentement.

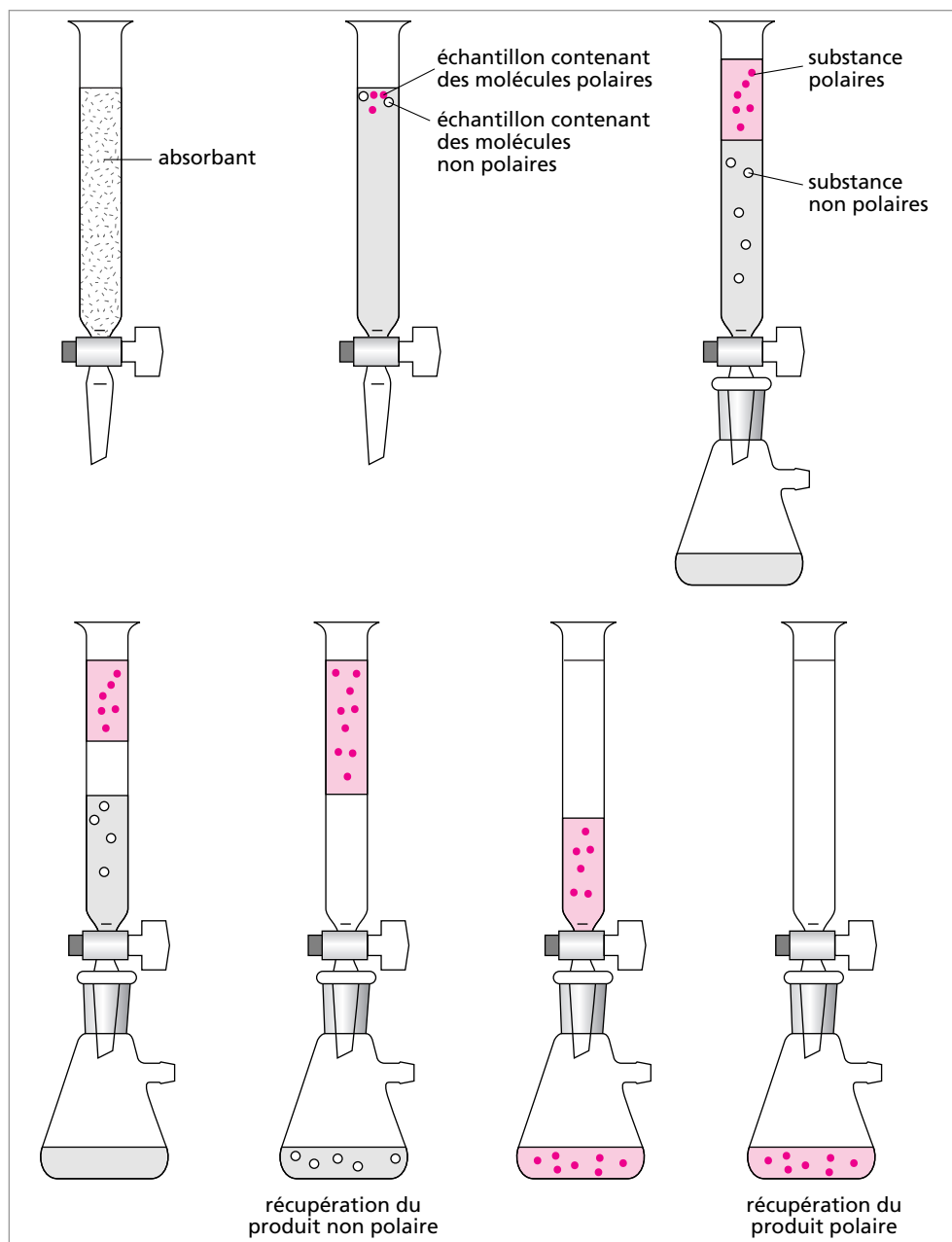
Applications de la chromatographie sur papier : la chromatographie sur papier est une technique analytique, utilisée pour l'analyse de composés très polaires tels que les acides aminés, les sucres et les composés polyfonctionnels. La durée de migration est beaucoup plus longue qu'en CCM et la séparation est moins bonne.

• La chromatographie sur colonne

Description de la technique : la colonne en verre est remplie par la phase stationnaire qui est un adsorbant comme ceux utilisés en CCM. Le remplissage de la colonne doit être homogène et exempt de bulle d'air,



afin d'éviter toute altération ultérieure de la migration de l'échantillon. Les surfaces inférieures et supérieures de la phase stationnaire doivent être parfaitement horizontales. La phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants.



L'échantillon, en solution concentrée, est déposé au sommet de la colonne. La séparation des composants de l'échantillon résulte de l'écoulement en continu de l'éluant qui

traverse la colonne par gravité ou sous l'effet d'une faible pression. Souvent, la polarité de l'éluant est progressivement accrue de façon à accélérer le déplacement des composés. Au début, l'éluant le moins polaire entraîne les substances les moins retenues (les moins polaires), puis les substances de polarités croissantes sont éluées progressivement grâce à l'augmentation de la polarité de l'éluant. On recueille en continu les différentes fractions qui sortent de la colonne.

Principe de séparation : lors de la séparation par chromatographie sur colonne, le principe est le même qu'en CCM. Les substances les plus polaires sont fortement retenues par l'adsorbant. Les solvants polaires entraînent facilement les composés polaires. Pour tout composé adsorbé, il s'établit un équilibre de distribution entre l'adsorbant et l'éluant.

Lorsque l'échantillon est déposé au sommet de la colonne, il est adsorbé sur la phase stationnaire et l'écoulement continu d'éluant provoque alternativement la désorption et l'adsorption des composés de l'échantillon. Les composés sont entraînés à des vitesses variables selon leur affinité pour l'adsorbant et leur solubilité dans l'éluant.

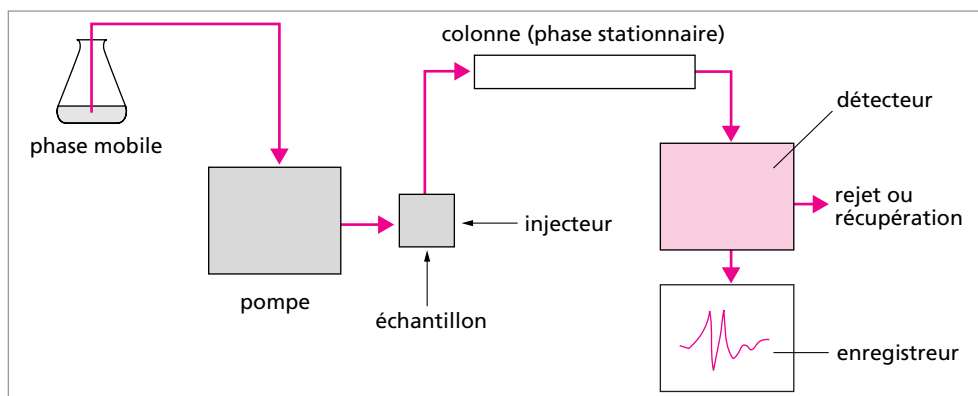
Il est plus difficile d'obtenir une bonne séparation par chromatographie sur colonne qu'en CCM. En plus de la nature de l'adsorbant et de l'éluant, la séparation dépend aussi des dimensions de la colonne et de la vitesse d'élution à travers la colonne. La vitesse doit être suffisamment lente pour permettre l'établissement de l'équilibre du composé entre l'éluant et la phase stationnaire, mais si la vitesse est trop lente, les composés diffusent dans le solvant. Avant d'effectuer une chromatographie sur colonne, il est préférable de réaliser une CCM afin de vérifier les conditions expérimentales.

Applications de la chromatographie sur colonne : la chromatographie sur colonne est une technique préparative qui permet de traiter plusieurs grammes de produits. Elle permet de séparer les différentes substances d'un mélange et de les isoler. Mais cette technique nécessite l'emploi de grandes quantités d'éluant, la durée d'élution est très grande et il est nécessaire de connaître en permanence la composition des fractions de produit recueillies.

• La chromatographie liquide à haute pression (HPLC)

Principe : la chromatographie liquide à haute pression (CLHP ou HPLC) signifie que la phase mobile est un liquide soumis à une pression élevée. C'est une technique basée sur les mêmes principes que la chromatographie sur colonne. Selon la nature de la phase stationnaire, la HPLC repose sur les différents phénomènes de séparation : partage, adsorption, échanges d'ions ou exclusion stérique.

Chromatographe : le schéma d'un chromatographe HPLC est donné ci-après. Les colonnes sont en acier inoxydable et mesure 3 à 15 cm de longueur avec un diamètre intérieur de 4 mm. Il existe un grand nombre de phases stationnaires qui dépendent du type de chromatographie liquide que l'on souhaite mettre en oeuvre. Les colonnes peuvent contenir des granulés d'environ 5 μm sur lesquels la phase stationnaire est fixée.



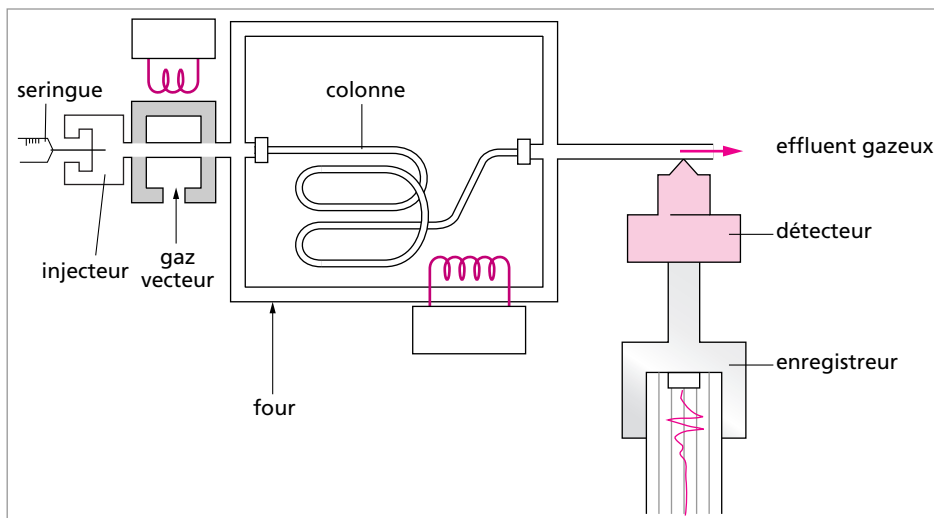
L'éluant doit être filtré et dégazé avant utilisation. Une pompe impose un débit d'éluant stable (souvent 1 mL/min). Le chromatographe est soumis à une pression élevée de 200 bars ou 3 000 psi, ce qui a pour conséquence de réduire la durée d'élution de l'échantillon (5 min à 25 min). Il est possible d'utiliser un seul éluant ou de créer un gradient d'élution à partir de deux éluants. Un ou plusieurs détecteurs connectés en série à la sortie des colonnes permettent de détecter en continu ce qui sort de la colonne. Les détecteurs les plus utilisés sont le réfractomètre différentiel et le détecteur ultra-violet. Il est possible d'utiliser cette technique pour effectuer des analyses qualitatives ou quantitatives. Dans ce dernier cas, les colonnes et les quantités d'éluant sont alors beaucoup plus grandes.

• La chromatographie en phase gazeuse

Principe : la chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique dans laquelle la phase mobile est un gaz, appelé gaz vecteur ou gaz porteur. La séparation dépend surtout de la nature de la phase stationnaire. Il est fréquent d'appliquer le principe suivant : les structures de polarités voisines ont des affinités entre elles. Par exemple pour les substances polaires, on utilise une phase polaire car les substances y sont très solubles donc fortement retenues. Dans ce cas, l'ordre de sortie d'une série homologue (même famille de composés) suit l'ordre croissant de leur point d'ébullition. Si le mélange contient aussi des substances peu polaires, elles seront éluées avant les substances polaires ayant le même point d'ébullition. Sur une phase non polaire, c'est l'inverse qui se produit.

Chromatographie : le schéma de principe d'un chromatographe CPG est représenté ci-dessous. La colonne est souvent une colonne capillaire en acier inoxydable de diamètre intérieur de 2 à 3 mm et de 2 m de longueur. Elle est enroulée sur elle-même et installée dans une enceinte thermostatée (un four). L'échantillon est vaporisé dès son injection. Dans le cas de la chromatographie gaz-liquide, la phase stationnaire est un liquide déposé par imprégnation sur un support constitué de granules poreux dont les dimensions varient de 60 à 70 μm . Le gaz vecteur est en général de l'azote, de l'hélium ou de l'hydrogène. Le débit du gaz vecteur est un paramètre important. Il doit être suffisamment lent pour laisser le temps aux molécules de l'échantillon injecté de s'équilibrer entre les deux phases. Il ne doit pas être trop rapide, sinon il se produit une diffusion importante des molécules

dans le gaz vecteur. Parmi les détecteurs utilisés en sortie de colonne, les plus courants sont le détecteur à conductibilité thermique appelé catharomètre et le détecteur à ionisation de flamme.



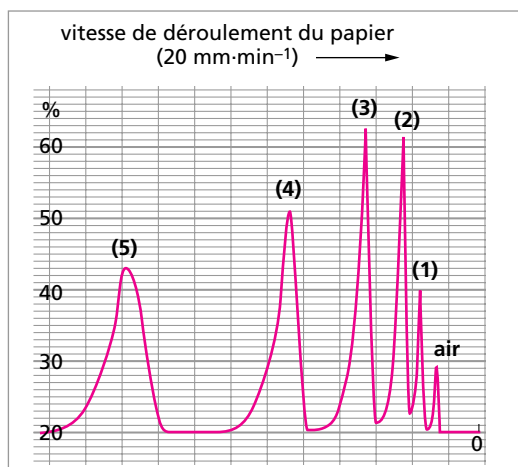
Exemple : chromatogramme obtenu par CPG (d'après CAPES 1999)

1. On désire analyser par CPG un mélange constitué de benzène, toluène et de 1,4-dichlorobenzène. Indiquer la nature de la phase stationnaire à utiliser pour séparer ce mélange.

Les molécules du mélange sont apolaires, donc la phase stationnaire doit également être apolaire.

2. Par la méthode de l'étalon interne, on identifie sur le chromatogramme du mélange des pics correspondants à différents hydrocarbures : décane, heptane, hexane, octane et pentane. Attribuer chacun des pics à un des hydrocarbures. Calculer le temps de rétention de l'octane.

L'air est utilisé comme étalon interne. En supposant qu'une colonne apolaire est utilisée pour séparer les constituants apolaires de ce mélange, les interactions entre les molécules à analyser et la phase stationnaire correspondent à des interactions de type van der Waals. Plus la chaîne hydrocarbonée de la molécule est longue, plus ces interactions sont fortes et plus le temps de rétention est élevé. L'ordre d'élution de ces constituants va suivre l'ordre des masses molaires de chaque constituant. Sur le chromatogramme, les



pics 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent respectivement au pentane, hexane, heptane, octane et décane. Le temps de rétention t_R de l'octane (pic 4) est calculé de la façon suivante :

$$t_R = \text{distance mesurée sur le papier depuis } (t = 0) / \text{vitesse de déroulement du papier ;}$$

soit $t_R = 4 / 2 = 2 \text{ min.}$

Nomenclature des composés inorganiques

Beaucoup de composés chimiques possèdent un nom ancien et familier, d'usage courant, mais qui apporte peu d'indications sur leur formule (exemples : eau, sel, ammoniac). Il a été établi au niveau international toute une série de règles afin d'imposer une dénomination systématique des composés chimiques : la nomenclature. On attribue ainsi un nom systématique qui indique les éléments présents, la nature du composé et parfois la disposition même des atomes.

1. LES SYSTÈMES DE LA NOMENCLATURE INORGANIQUE

On distingue trois systèmes applicables : la nomenclature binaire, la nomenclature de coordination et la nomenclature substitutive.

• Nomenclature binaire

On juxtapose le nom des éléments constitutifs de la molécule en identifiant les ions éventuels (ou théoriques). On utilise des préfixes multiplicatifs si nécessaire.

préfixe	signification	préfixe	signification	préfixe	signification
<i>mono-</i>	1	<i>nona-</i>	9	<i>heneicosa-</i>	21
<i>di- (bis-)</i>	2	<i>déca-</i>	10	<i>docosa-</i>	22
<i>tri- (tris-)</i>	3	<i>undéca-</i>	11	<i>tricos-</i>	23
<i>tétra- (tétrakis-)</i>	4	<i>dodéca-</i>	12	<i>triaconta-</i>	30
<i>penta-</i>	5	<i>tridéca-</i>	13	<i>hentriaconta-</i>	31
<i>hexa-</i>	6	<i>tétradéca-</i>	14	<i>pentriaconta-</i>	35
<i>hepta-</i>	7			<i>pentaconta-</i>	50
<i>octa-</i>	8	<i>eicosa-</i>	20	<i>hecta-</i>	100

Exemple : KCl chlorure de potassium
CaF₂ difluorure de calcium

On utilise les préfixes entre parenthèses pour éviter les répétitions de préfixes.

Exemple : U(S₂O₇)₂ bis(disulfate) d'uranium

• Nomenclature de coordination

On traite les composés de coordination comme une combinaison d'un atome central et de ligands associés.

■ **Exemple :** $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ pentacyanonitrosylferrate de sodium

• **Nomenclature substitutive**

C'est le système utilisé pour les composés organiques, qui peut être appliqué aux composés inorganiques. Il est fondé sur le nom de l'hydruire parent, modifié par la substitution de groupement aux hydrogènes.

■ **Exemple :** SiH_2F_2 difluorosilane
 PCl_3 trichlorophosphane

Dans la suite du résumé, on va développer ces divers systèmes plus en détail.

2. ÉCRITURE DES FORMULES

Dans l'écriture des formules chimiques, il faut respecter quelques règles de priorités suivantes :

- 1- attribuer des symboles aux constituants
- 2- indiquer les proportions des constituants
- 3- identifier et classer les constituants électropositifs et électronégatifs (cela dépend de la catégorie de composés), les constituants sont classés par ordre d'électropositivité décroissante
- 4- assembler les éléments de la formule
- 5- insérer les indicateurs appropriés (géométriques...)
- 6- insérer les degrés d'oxydation, les charges...

Pour les acides de Brønsted, les hydrogènes acides précèdent les constituants anioniques. Pour les composés en chaîne, l'écriture doit respecter l'ordre selon lequel sont disposés les atomes dans la chaîne

■ **Exemple :** - SCN et non - CNS

Pour les composés ou ions polyatomiques, il faut identifier l'atome central. Il est toujours écrit en premier, suivi des autres atomes ou groupements dans l'ordre alphabétique.

Pour les composés de coordination, l'élément central est placé en premier, suivi par les ligands anioniques, puis par les ligands neutres. Le tout est écrit entre crochets [].

3. NOMENCLATURE DES CATIONS

Le cas des complexes cationiques sera détaillé à part.

• **Cations monoatomiques**

On place le mot « *ion* » ou « *cation* » devant le nom de l'élément.

Exemple : Na^+ ion sodium

Lorsqu'un élément peut former plusieurs cations de charges différentes, on indique l'état d'oxydation de l'élément en chiffre romain entre parenthèse, ou encore la charge de l'ion entre parenthèse.

Exemples : Cu^+ ion cuivre (I) ; ion cuivre (1+)
 Cu^{2+} ion cuivre (II) ; ion cuivre (2+)

Remarque : un système plus ancien attribuait aux cations des métaux de transition un nom à partir de la racine de l'élément et du suffixe *-eux* ou *-ique* suivant l'état d'oxydation. Le suffixe *-eux* étant réservé au cation le moins chargé, c'est-à-dire au cation correspondant au degré d'oxydation le plus faible.

Exemples : Fe^{2+} ion ferreux
 Fe^{3+} ion ferrique

On utilise la racine latine des éléments.

Exemples : Sn^{2+} ion stanneux
 Sn^{4+} ion stannique

Il ne faut pas utiliser ce système ancien, il est ambigu. En effet la terminaison *-eux* peut être attribuée à des cations de métaux à des degrés d'oxydation différents (voir ci-dessus). Cependant il faut connaître ce système car on le rencontre encore dans certains ouvrages (de moins en moins).

• Cations polyatomiques

On distingue les cations homopolyatomiques, pour lesquels on se contente d'un préfixe multiplicatif.

Hg_2^{2+} ion dimercure (I) ou ion dimercure (2+) ; il faut écrire la formule sous la forme $(\text{Hg}_2)^{2+}$

S_4^{2+} ion tétrasoufre (2+)

Pour les cations obtenus par ajout d'un proton (on doit dire "*hydron*") à un hydrure, il faut utiliser le suffixe *-ium* au nom de l'hydrure :

NH_4^+ ion azanium ou ammonium N_2H_5^+ ion diazanium N_2H_6^+ ion diazanedium
 PH_4^+ ion phosphonium H_3O^+ ion oxonium

Le nom oxonium est réservé exclusivement à l'espèce H_3O^+ . Lorsque l'ion H^+ est hydraté, sans que le degré d'hydratation soit connu, il faut utiliser le terme d'hydron ou d'ion hydrogène. **Le nom hydronium n'est pas admis.**

Il reste enfin quelques noms triviaux toujours autorisés :

NO^+ cation nitrosyle NO^{2+} cation nitryle
 OH^+ hydroxylum

4. NOMENCLATURE DES ANIONS

Le cas des complexes anioniques sera détaillé à part.

Les anions monoatomiques et homopolyatomiques portent le nom de l'élément correspondant auquel on ajoute le suffixe *-ure* (sauf pour l'oxygène).

Exemples :

H^- ion hydruure	
F^- ion fluorure	
N^{3-} ion nitrure	N_3^- ion trinitrure (1-) (ancien azoture)
C^{4-} ion carbure	C^{2-} ion dicarbure (2-)
O^{2-} ion oxyde	

Pour l'oxygène il existe aussi les ions O_2^- ion dioxyde (1-) anciennement hyperoxyde
 O_2^{2-} ion dioxyde (2-) anciennement peroxyde
 O_3^- ion trioxyde (1-) anciennement ozonide

Les anions polyatomiques : on donne ci-dessous quelques noms triviaux encore admis.

OH^- ion hydroxyde	NH^{2-} ion imidure (nom systématique : azadiure)
NH_2^- ion amidure (nom systématique : azanure)	
HS^- ion hydrogénosulfure	
CN^- ion cyanure	
NCO^- ion cyanate	SCN^- ion thiocyanate
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ion tétrathionate	

Le préfixe *thio-* signale la présence d'un atome soufre comme dans l'ion thiocyanate SCN^- où l'atome de soufre se substitue à un atome d'oxygène par rapport à l'ion cyanate. Pour les anions obtenus par addition d'un ion hydruure à un hydruure mononucléaire, on utilise la nomenclature de coordination (voir plus loin), même si l'atome central n'est pas un métal.

Exemples :

BH_4^- ion tétrahydruroborate (1-)
PH_6^- ion hexahydrurophosphate (1-)

On peut utiliser pour les anions hétéropolyatomiques, non mentionnés ci-dessus, le système de nomenclature de coordination.

Les groupements et les atomes liés à l'atome central sont traités comme des ligands et on ajoute la terminaison *"-ate"* à l'élément central.

Exemples :

$[\text{PF}_6]^-$ ion hexafluorophosphate (V) ; ion hexafluorophosphate (1-)
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ion tétrahydroxozincate (2-) ; ion tétrahydroxozincate (II)

Ces anions rentrent dans la catégorie des anions complexes qui seront étudiés plus loin. Les oxoanions contiennent au moins un oxygène dans leur formule. Nous allons commencer par l'ancienne nomenclature qui est encore acceptée par l'I.U.P.A.C. , et nous finirons avec les dernières règles à appliquer en toute rigueur.

• Ancienne nomenclature

Les noms des oxoanions sont formés en ajoutant le suffixe *-ate* au radical de l'élément caractéristique.

Exemples : CO_3^{2-} ion carbonate
 PO_4^{3-} ion phosphate

Cependant, certains éléments pouvant exister à plusieurs degrés d'oxydation, vont former plusieurs oxoanions, le nombre d'atomes d'oxygène étant variable. Dans ce cas on donne le suffixe *-ate* à l'ion comportant le plus grand nombre d'oxygène (le plus oxydé) et le suffixe *-ite* à l'autre (le moins oxydé).

Exemples : NO_2^- ion nitrite azote au degré d'oxydation III
 NO_3^- ion nitrate azote au degré d'oxydation V
 SO_3^{2-} ion sulfite soufre au degré d'oxydation IV
 SO_4^{2-} ion sulfate soufre au degré d'oxydation VI

Dans le cas de l'élément chlore il existe quatre oxoanions. On utilise alors les préfixes *hypo-* et *per-* en plus des suffixes.

Exemples : ClO^- ion hypochlorite
 ClO_2^- ion chlorite
 ClO_3^- ion chlorate
 ClO_4^- ion perchlorate

Les oxoanions précédents peuvent en plus contenir des hydrogènes. On ajoute alors le préfixe *hydrogéo-* au nom de l'oxoanion avec un préfixe multiplicatif indiquant le nombre d'hydrogène.

Exemples : HSO_4^- ion hydrogénosulfate
 H_2PO_4^- ion dihydrogénophosphate

Remarque : dans un système plus ancien, on utilisait les noms suivants :

HSO_4^- ion bisulfate (pour hydrogénosulfate)
 HCO_3^- ion bicarbonate (pour hydrogénocarbonate).

Ces noms sont à bannir, même si on les rencontre encore dans le langage courant (bicarbonate de soude pour l'hydrogénocarbonate de sodium).

• Nouvelle nomenclature

Les dernières recommandations de l'I.U.P.A.C. stipulent de nommer les oxoanions comme des anions complexes, donc d'utiliser pour désigner l'oxygène le mot « *oxo* »

avec un préfixe multiplicatif, et d'ajouter la terminaison *-ate* avec le degré d'oxydation de l'atome central.

Les équivalences entre l'ancienne et la nouvelle nomenclature sont répertoriées dans le tableau suivant à travers quelques exemples :

formule	ancien nom	nom actuel
ClO^-	ion hypochlorite	ion oxochlorate (I)
ClO_2^-	ion chlorite	ion dioxochlorate (III)
ClO_3^-	ion chlorate	ion trioxochlorate (V)
ClO_4^-	ion perchlorate	ion tétraoxochlorate (VII)
SO_3^{2-}	ion sulfite	ion trioxosulfate (IV)
SO_4^{2-}	ion sulfate	ion tétraoxosulfate (VI)
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	ion thiosulfate	ion trioxothiosulfate (II)

5. NOMENCLATURE DES COMPOSÉS IONIQUES OU SELS

On construit leur nom à partir des ions les constituant dans l'ordre *anion - cation* (inverse de l'écriture).

Exemples : NaCl chlorure de sodium
 NH_4NO_3 nitrate d'ammonium

Précédemment, on précisait si nécessaire, le degré d'oxydation de l'élément formant le cation :

CuCl chlorure de cuivre (I)
 CuCl_2 chlorure de cuivre (II)

On n'utilisait pas de préfixe multiplicatif pour les composés ioniques, le degré d'oxydation ôtant éventuellement toute ambiguïté. Les nouvelles règles préconisent l'emploi de préfixes multiplicatifs :

CuCl chlorure de cuivre
 CuCl_2 chlorure de dicuivre

Les sels à cations multiples sont nommés en plaçant les cations dans l'ordre alphabétique. L'adjectif *double*, *triple*, etc. est placé après le nom de l'anion.

Exemples : KMgF_2 fluorure double de magnésium-potassium
 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ sulfate double d'ammonium-fer (II)
à 6 molécules d'eau (c'est le sel de Mohr)

Pour les sels à anions multiples, on nomme les anions par ordre alphabétique. Les préfixes multiplicatifs (*bis*, *tris*, *tétrakis*...), utilisés pour désigner le nombre d'anions, n'interviennent pas dans l'ordre alphabétique.

Exemple : $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ fluorure-trisphosphate double de calcium

Les *hydrates* de composés ioniques comportent des molécules d'eau appelées « eau d'hydratation ». On indique le nombre de molécules d'eau présentes dans ces hydrates.

Exemple : CuSO_4 sulfate de cuivre (II) « anhydre » (poudre blanche)
 $\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$ sulfate de cuivre (II) à 5 molécules d'eau (cristaux bleus)

Il est recommandé de ne plus utiliser le mot hydrate et un préfixe multiplicatif (ancienne nomenclature), mais de donner le nom du sel suivi de l'expression « à *n* molécules d'eau » : $\text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ dichlorure de calcium à 6 molécules d'eau (au lieu de hexahydrate).

6. NOMENCLATURE DES COMPOSÉS MOLÉCULAIRES

Le nom des composés moléculaires est formé comme pour les composés ioniques à partir du nom des ions, en supposant leur existence (nomenclature binaire).

Exemples : PCl_3 trichlorure de phosphore
 N_2O oxyde de diazote
 HCl chlorure d'hydrogène
 N_2O_5 pentaoxyde de diazote
 Fe_3C carbure de trifer
 OF_2 difluorure d'oxygène

On peut aussi utiliser la nomenclature substitutive. On utilise le nom de l'hydrure parent avec la terminaison *-ane*. Cette nomenclature est cependant limitée aux éléments suivants : B, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te, Po et quelques dérivés halogénés (de l'iode par exemple).

Exemples : PH_3 phosphane
 H_2O oxane
 SiH_4 silane

La terminaison *-ane*, signifie que la valence standard est assurée dans le composé (deux pour l'oxygène, trois pour le phosphore...). Dans le cas où l'élément considéré présente un nombre de liaisons supérieures, il faut l'indiquer dans le nom de l'hydrure avec la lettre grecque λ munie de l'exposant approprié.

Exemple : PH_5 λ^5 -phosphane

Pour les hydrures à plusieurs atomes en chaîne, on ajoute un préfixe multiplicatif au nom en *-ane*.

Exemples : $\text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ tétrasilane
 H_3SnSnH_3 distannane

Quelques oxydes ou hydrures ont des noms d'usage courant (triviaux). Ces noms sont rassemblés dans le tableau suivant avec le nom systématique correspondant :

formule	nom courant	nom systématique
H_2O	eau	oxane
H_2O_2	eau oxygénée	peroxyde d'hydrogène
NH_3	ammoniac	azane
N_2H_4	hydrazine	diazane
NH_2OH	hydroxylamine	hydroxoazane
PH_3	phosphine	phosphane
NO	oxyde nitrique	monoxyde d'azote
N_2O	oxyde nitreux ou protoxyde d'azote	oxyde de diazote

7. NOMENCLATURE DES ACIDES

Les halogénures d'hydrogène dissous dans l'eau libèrent des protons (caractère acide), on les nomme en ajoutant le mot *acide* et le suffixe *-hydrique* au nom de l'élément.

Exemples : HCl , aq acide chlorhydrique
 HBr , aq acide bromhydrique

De même, on nomme H_2S acide sulfhydrique.

Les *oxoacides* sont les acides conjugués des oxoanions vus précédemment. D'après l'ancienne nomenclature, encore acceptée, ils étaient nommés en ajoutant le mot *acide* et le suffixe *-ique* au nom de l'élément.

Exemple : H_3PO_4 acide phosphorique

Cependant lorsqu'il existe plusieurs oxoacides pour un même élément, on utilisait le suffixe *-ique* pour l'acide contenant le plus d'oxygène (l'élément étant au degré d'oxydation le plus élevé) et le suffixe *-eux* pour celui en contenant le moins.

Exemples : HNO_2 acide nitreux
 HNO_3 acide nitrique
 H_2SO_3 acide sulfureux
 H_2SO_4 acide sulfurique

Pour les éléments pouvant former plus de deux oxoacides, on ajoutait les préfixes *hypo-* ou *per-* comme pour les oxoanions.

Exemples : HClO acide hypochloreux
 HClO_2 acide chloreux
 HClO_3 acide chlorique
 HClO_4 acide perchlorique

Les dérivés des oxoacides par substitution d'un atome de soufre à un atome d'oxygène étaient nommés thioacides.

Exemple : $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ acide thiosulfurique

La nouvelle nomenclature des oxoacides ne fait plus apparaître le mot « acide » associé à une propriété chimique, mais doit décrire leur composition et leur structure. On reprend les conventions adoptées nouvellement pour les oxoanions (nomenclature de coordination) avec en plus le nombre d'hydrogène présents. On va, sur quelques exemples caractéristiques, tabuler la nouvelle nomenclature et une nomenclature alternative en parallèle avec l'ancienne :

formule	nom traditionnel	nomenclature acide (intermédiaire)	nomenclature hydrogène (systématique)
HClO	acide hypochloreux	acide monooxochlorique	oxochlorate (I) d'hydrogène
HClO_2	acide chloreux	acide dioxochlorique	dioxochlorate (III) d'hydrogène
HClO_3	acide chlorique	acide trioxochlorique	trioxochlorate (V) d'hydrogène
HClO_4	acide perchlorique	acide tétraoxochlorique	tétraoxochlorate (VII) d'hydrogène
H_2SO_4	acide sulfurique	acide tétraoxosulfurique	tétraoxosulfate (VI) de dihydrogène
HOCN	acide cyanique	acide nitrurooxocarbonique	nitrurooxocarbonate d'hydrogène

La nomenclature acide (intermédiaire) est utilisée comme nomenclature alternative dans la pratique courante. Il faut lui préférer quand même la nouvelle nomenclature (de coordination) systématique.

Les noms traditionnels admis sont limités aux acides très courants dont le nom est établi par un long usage. Pour les autres cas, il faut préférer l'usage du nom systématique.

8. NOMENCLATURE DES COMPLEXES OU COMPOSÉS DE COORDINATION

On rappelle qu'un composé de coordination est constitué d'un atome central, généralement un métal, auquel est fixé un ensemble d'autres atomes ou de groupes d'atomes, appelés ligands.

Dans le nom du complexe, on indique s'il est chargé ou s'il est neutre, on précise la nature de l'atome central, la nature et le nombre des ligands.

• Récapitulatif des principaux ligands

formule	nom	formule	nom	formule	nom
H^-	hydruro	CN^-	cyano	NH_2^-	amido
O^{2-}	oxo	OCN^-	cyanato	N_3^-	azido ou azoturo
O_2^{2-}	peroxo	SCN^-	thiocyanato	NHOH^-	hydroxylamido
OH^-	hydroxo	NO_2^-	nitrito	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2^{2-}$	phtalato
S^{2-}	thio	NO_3^-	nitrate	H_2O	aqua
I^-	iodo	SO_3^{2-}	sulfite	NH_3	ammine
Br^-	bromo	SO_4^{2-}	sulfate	NO	nitrosyl
Cl^-	chloro	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	thiosulfate	CO	carbonyl
F^-	fluoro	ClO_2^-	chlorite	CH_3	méthyl
CO_3^{2-}	carbonato	ClO_3^-	chlorate	C_6H_5	phényl
PO_4^{3-}	phosphato	ClO_4^-	perchlorate	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	1,2-diaminoéthane
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	oxalato	CH_3CO_2^-	acétate		

Remarque : pour le ligand cyanato, on peut le coordonner avec l'élément central soit par l'azote, soit par l'oxygène. Pour les différencier, on indique l'atome coordinant en italique en plus du nom du ligand :



Certains ligands organiques intervenant dans les complexes sont désignés par une abréviation dans la formule. Exemples d'abréviations :

abréviation	nom courant	nom systématique
en	éthylènediamine	éthane-1,2-diamine
pn	propylènediamine	propane-1,2-diamine
dien	diéthylènetriamine	N-(2-aminoéthyl)éthane-1,2-diamine
Hacac	acétylacétone	2,4-pentanedione
H_4edta	acide éthylènediaminetétraacétique	acide (éthane-1,2-diyl dinitrilo)tétraacétique
Ac	acétyl(e)	acétyl(e)
Bu	butyl(e)	butyl(e)
Ph	phényl(e)	phényl(e)
py	pyridine	pyridine
Hea	éthanolamine	2-aminoéthanol
H_3tea	triéthanolamine	2,2',2''-nitrilotriéthanol

• Préfixes multiplicatifs (rappel)

Pour indiquer le nombre de ligands, on utilise les préfixes suivants :

di- (ou bis-)	2
tri (ou tris-)	3
tétra (ou tétrakis-)	4
penta- (ou pentakis-)	5
hexa- (ou hexakis-)	6
hepta-	7

octa-	8
nona-	9
déca-	10
undéca-	11
dodéca-	12

Comme on l'a déjà signalé, les préfixes bis, tris... sont à utiliser devant un autre préfixe multiplicatif.

• Ordre des ligands

Lors de l'écriture du nom d'un complexe, on classe les ligands par ordre alphabétique (sans tenir compte du préfixe multiplicatif), les ions venant avant les ligands neutres.

• Nom des complexes cationiques

On indique qu'il s'agit d'un complexe chargé en plaçant le mot « *ion* » au début du nom.

On indique la nature et le nombre des ligands en respectant les règles précédentes.

On conserve le nom du métal central avec son degré d'oxydation entre parenthèse.

Exemple : ion dichlorotétraaquachrome (III) pour $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

• Nom des complexes anioniques

On note un seul changement par rapport au cas précédent, le suffixe *-ate* ajouté au nom du métal central indiquant que le complexe est un anion.

Exemple : ion tétracyanonickelate (II) pour $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

• Nom des complexes moléculaires

Pas de suffixe *-ate*, et pas de mot « *ion* » pour commencer.

Exemple : trinitritotriamminecobalt (III) pour $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$

BIBLIOGRAPHIE

- « Chimie Inorganique » Huheey, Keiter & Keiter, DeBoeck Université, 1996

Index

- 2,4-DNPH 589
Absorbance 423, 756
Accumulateur 326, 330
Acétalisation 587
Acétylure 521
Acide
– de Lewis 492, 526
– faible 221
– fort 220, 228
– nomenclature 792
– structure 249
Acide nitrique (synthèse) 729
Acide sulfurique (synthèse) 722
Acide α -aminé 651-653
Acide-base 217
Acides carboxyliques 601
Acidité 218, 249
Acte élémentaire 178
Activation de $-\text{OH}$ 579
Activité optique 480
Addition *anti* 511, 514
Addition *syn* (ou *cis* addition) 510, 517
 A_E 485, 510, 511, 512, 520
Affinité chimique 101
Affinité électronique 28
AIBN 507
Alcane 506
– nomenclature 465, 466
Alcène 508
– nomenclature 465
Alcool 579
Alcyne 518
– nomenclature 465
– vrai 521, 590
Alcynure 522
Aldéhyde 585
Aldéhyde et cétone α - β insaturé 599
Aldolisation 592
Alkyle (nomenclature) 466
Ambidentate 390
Amide 648
– nomenclature 469
Amidure (ion) 640
Amine 639
– nomenclature 469
Aminoplaste 695
Ammoniac (synthèse) 134, 725
Ampholyte 219
Amphotère 219, 233
 A_N 485, 566, 586, 644
 A_N 1,2 et 1,4 599, 600
Anhydride d'acide (synthèse) 604
Anion 30
– nomenclature 788
Anode 326
– soluble 344, 384
Anti-Markovnikov (produit) 513, 520
Antineutrino 11
Approximation de l'état quasi stationnaire 182
 A_R 485, 512, 520, 524
Arène (nomenclature) 467
Arène 522
Aromaticité 522
Arrhénius (loi de) 169, 488
Arrhénius (théorie de) 218
Atactique 686
Autocatalyse 188
Autoprotolyse de l'eau 219
Avancement de réaction 95
Azéotrope 122
Base de Lewis 492
Base forte 220
Beer-Lambert (loi de) 756
Biot (loi de) 481
Blindage 764
Bodenstein (principe de) 182
Borane 512
Boudouard (équilibre de) 113, 158
Brönsted-Lowry (théorie de) 218
Cahn, Inlog et Prelog (règles de) 478
Cannizzaro (réaction de) 598
Carbanion 493
Carbocation 493, 559, 561
Carbochimie 740
Carbone
– asymétrique 480, 481
– fonctionnel 467
– primaire 467
– secondaire 467
– tertiaire 467
Carboradical 493
Catalyse 187-190
Catalyse hétérogène 189, 509
Catalyseur de transfert de phase 642
Cation 30
– nomenclature 786
Cellule
– à cathode de mercure 341
– à diaphragme 341
– à membrane 343
Cétolisation 592
Cétone 585
Chaîne principale 467
Chaleur de dissolution 428
Champ cristallin 79, 80
Charpentier-Vollhard (méthode de) 400
Chaudron (diagramme de) 117-118
Chauffage à reflux 770
Chimisorption 189, 510
Chiralité 480
Chlorure d'acyle (synthèse de) 604
Chromatographie 776-784
Cinétique chimique 165
Cinétique du transfert de charge 335
Cinétique formelle 170-176
Claisen (condensation de) 605
CLAO 45
Clemmensen (réduction de) 598
Colorimétrie 748
Combustion 508
Compacité 59
Complexation compétitive 395
Complexe 76, 390
– chélate 391
– constante de formation 392
– influence du pH 397
– nomenclature 793
Complexe activé (ou état de transition) 184, 487
Composé organique 463
– dénomination 467
– isomérisation 473-484
– nomenclature 465
– représentation 471
Composé halogéné 557
Composés inorganiques (nomenclature) 785
Composés ioniques (nomenclature) 790
Composé oxygéné 577

- Conductance 244, 751
- Conductimètre 750
- Conductimétrie 749
- Conductivité 244, 749
- Configurations R et S 480
- Constante d'équilibre 102
- Constante de vitesse 168
- Contrôle cinétique 489
- Contrôle thermodynamique 489
- Coordinnence 59
 - octaédrique 79
 - tétraédrique 83
- Copolymère 684
- Corrosion 315
- Couplage spin-spin 764
- Couple rédox 295
- Courant de diffusion 337
- Courbe d'ébullition 120
- Courbe de rosée 120
- Courbe intensité-potentiel 335
- Cram (représentation de) 471
- Crotonisation 593
- Cycle aromatique (réactivité) 523
- Cycle aromatique (stabilité) 523
- Daniell (pile) 327
- Dean-Stark (appareil de) 773
- Dégénérescence de l'ordre global 170
- Degrés de liberté 105
- Degré de polymérisation 687
- Demi-équation électronique 295
- Demi-pile 300
- Déplacement chimique 762-3
- Déplacement d'équilibre 105-106
- Déshydratation 581
- Désintégration 12
- Deuxième principe de la thermodynamique 92
- Dextrogyre 481
- Diagramme binaire
 - à deux fuseaux 122-123
 - à trois fuseaux 123
 - liquide-solide 125-130
 - liquide-vapeur 119-125
 - monofuseau 120
- Diagramme de distribution 224
- Diagramme d'Ellingham
 - du carbone 113
 - du fer 115
- Diagramme d'enthalpie libre 186, 487
- Diagramme d'état d'un corps pur 118
- Diagramme de prédominance
 - acide/base 223
 - complexe 393
 - redox 309
- Diagramme logarithmique 225
- Diagramme potentiel-pH 309
- Diastéréoisomère 477, 482
- Diazotation 646
- Diels-Alder (réaction) 517
- Diène
 - réactivité 516
 - structure 516
- Dilution 232, 242, 249
- Dismutation 295, 598
- Dispersion 426
- Dissociation 426
- Dissolution 426
- Distillation 124, 771
- Distillation fractionnée 124, 771
- Domaine d'électroactivité 338
- Dosage
 - définition 237
 - précision 239
 - complexométrique 398
 - par conductimétrie 244, 439
 - par pH-métrie 240
 - par potentiométrie 323, 438
 - par précipitation 437
 - rédox 322
 - spectrophotométrique 400
 - volumétrie 748
- E 486, 581
- E1 561
- E2 562
- Eau
 - couple acide/base 219
 - diagramme de phases 137
 - diagramme potentiel-pH 311
 - pK_a 221
- Échelle de Allred et Rochow 30
- Échelle de Pauling 30
- Effet d'ion commun 429
- Effet inductif 490
- Effet mésomère 490
- Effet stérique 492
- Élastomère 696
- Électrode 300, 320
 - 1^{er} type 321, 753
 - 2^e type 321, 752
 - 3^e type 321, 753
 - au calomel saturé 752
 - de verre 752
 - inattaquable 753
 - métallique 753
- Électrolyse 338
 - « chlore-soude » 340
 - tension 338
- Électron 12
- Électron de valence 36
- Électronégativité 29
- Électrophile 485, 492
- Élimination anti 563
- Ellingham (approximation de) 106
- Ellingham (diagramme de) 106-112, 113, 115-117
- Ellingham (modèle de) 97
- Émission α 11
- Émission β^+ 11
- Émission β^- 11
- Empilement compact 61
- Empilement non compact 59
- Énantiomère 477, 482
- Enchaînement des macromolécules 685
- Endo (produit) 518
- Énergie d'activation 169, 185, 488
- Énergie d'ionisation 26
- Énergie de liaison 10
- Énergie interne 91
- Énergie libre 93
- Énergie potentielle d'activation 185, 486
- Énergie réticulaire 97
- Engrais 731
- Énolisation 591
- Enthalpie 92
- Enthalpie standard
 - d'attachement électronique 97
 - de dissociation 97
 - de formation 96
 - d'ionisation 97
- Enthalpie libre 93
- Époxyde
 - formation 513
 - ouverture 514, 566
- Équilibre acide-base 217
- Équilibre chimique 101

- Équilibre de complexation 389
Équilibre de précipitation 425
Équivalence 237
Érythro 482
Esters (synthèse d') 602
Étape limitante 179
État amorphe 687
État caoutchoutique 687
État fondamental 16
État standard 90
État vitreux 687
Éther 581, 610
Éther-couronne 609
Eutectique 128
Exo (produit) 518
Extraction 773
- Facteur cinétique 168
Fehling (liqueur de) 596
Fer (métallurgie) 735
Filtration 774
Fischer (représentation de) 472
Flood (diagramme de) 230-231
Fonction d'état 91
Fonction d'onde 14
Force des acides 220
Force électromotrice 327
Formule brute 464
Formule développée 464
Formule semi-développée 464
Formule topologique 465
Friedel et Crafts 526
Frost (diagramme de) 316
- Générateur électrochimique 326
Géométrie des molécules 39
Gibbs (théorème de) 104
Gibbs-Duhem (relation de) 99
Gillespie (règle de) 39
Grandeur de réaction 95
Grandeur molaire 93
Groupe fonctionnel
– bandes d'absorption IR 759-760
– définition 467
– nomenclature et priorité 470
Guldberg et Waage (relation de) 102
- Halogénéation 506, 520, 524
Halogénoalcane 558
- Hammond (postulat) 488
Hell Volhard Zelinsky (réaction de) 606
Henderson (relation de) 223
Hess (loi de) 96
Hétéroazéotrope 123
Hinsberg (test de) 645
Hofmann (alkylation de) 641
Hofmann (élimination de) 643
Hofmann (règle de) 643
Holleman (règle de) 529-530
Homopolymère 684
Hückel (règle de) 522
Hund (règle de) 16
Hybridation 49-52
Hybride de résonance 491
Hydrocarbure aromatique
– nomenclature 466-467
– structure et réactivité 522
Hydrodistillation 772
Hydrogénation catalytique 509, 519, 523
Hydrolyse 514, 515, 566, 567, 604, 649, 654, 659
- Identité d'Euler 93
Imine 645
Immunité 316
Indicateur coloré 238, 322
– choix 239
Indice de coordination 391
Indice de réfraction 775
Indice d'octane 744
Industrie chimique 720
Initiation (ou amorçage) 183, 506
Intermédiaire réactionnel 179, 181, 487, 493
Iodoforme (test) 594
Isomère
– cis-trans 479
– de chaîne 473
– de configuration 476
– de conformation 474
– de constitution 473
– de fonction 474
– de position 473
– géométrique 479
– optique 480
Isomérisation 473-484
Isomérisation des complexes 78
Isomoléculaire 688
Isotactique 686
- Joule (lois de) 92
- Kharasch (effet) 513
Keesom (forces de) 43
Kirchhoff (loi de) 96
Klechkowski (règle de) 15
- Latimer (formule de) 305
Le Châtelier (principe de) 105
Leclanché (pile) 328
Levée de dégénérescence 79
Lévoogyre 481
Lewis (modèle de) 36
Lewis (théorie de) 218
Liaison
– covalente 36, 38
– hydrogène 44
– ionique 37
– métallique 39
– peptidique 650
Ligand 76, 78, 390
– nomenclature 794
Liquidus 127
Lois cinétiques 170
London (forces de) 42
- Macromolécule 684
Magnétisme 84
Maille élémentaire 58
Markovnikov (règle de) 511
Mécanisme en chaîne 183
Mécanisme réactionnel 178, 495
Médiamutation 295
Mélange avec azéotrope 122
Mélange avec
hétéroazéotrope 123
Mélange racémique 477
Méso 482
Mésomère 491
Métaux de transition 75
Méthodes d'intégration 176
Méthodes différentielles 177
Micelle 630
Michaël (addition de) 599
Mohr (méthode de) 437
Molécularité 178
Moment dipolaire 43
Monodentate 390
Monomère 684
Motif 58
Motif constitutif 684

- Nernst (formule de) 301
 Neutrino 11
 Newman (représentation de) 471
 Nitration 525
 Nitriles 658
 Nitrosamine 646
 Nitrosonium 646
 Nœud 58
 Nombre d'oxydation 295
 Nombre de masse 9
 Nombre quantique 13
 Nomenclature 465
 – alcane 465, 466
 – alcène 465
 – alcyne 465
 – hydrocarbure cyclique 466-467
 – D et L 483
 Noyau 9
 Nucléofuge 485
 Nucléophile 485, 492
 Numéro atomique 9

 Octet (règle de) 37
 Orbitale atomique 14, 24
 Orbitale moléculaire 45
 Ordre d'une réaction 168
 Ordre global 168
 Ordre partiel 168
 Organocuprates 600
 Organolithiens 591, 600
 Organomagnésiens 563, 659
 Ostwald (loi de dilution de) 232
 Oxydant 295
 Oxydation 295
 Oxydoréduction (dosage) 322
 Oxydoréduction (potentiel) 299
 Oxydoréduction 293
 Ozonolyse 515

 Passivation 316
 Pauli (principe d'exclusion de) 16
 Perméthylation 642
 Peroxyde 507
 Pétrochimie 741
 pH (calcul du) 226-236
 pH 223
 Phénol 583
 Phénomènes de transport 337
 Phénoplaste 695
 Physisorption 189, 509
 Pile 300, 326
 – à combustible 326, 332
 – alcaline 329
 – au lithium 330
 – hydrogène-oxygène 333
 – saline 328
 pK_a 221-223, 251, 584, 591, 601, 640
 Plastique 696
 Point de fusion 775
 Polarimètre 480
 Polarisabilité 490
 Polarisation 38, 489
 Polarité 489
 Polyacide 220
 Polyaddition 688
 Polyamide 693
 Polybase 220
 Polycondensation 693
 Polydentate 390
 Polyester 693
 Polymère 683
 – définition 684
 – nomenclature 698-9
 – linéaire 684
 – ramifié 685
 – réticulé 685
 Polymérisation
 – anionique 691
 – cationique 690
 – radicalaire 689
 – Ziegler Natta 692
 Polymolécularité 687, 688
 Polyuréthane 694
 Potentiel chimique 99-100
 Potentiel rédox 300
 Potentiel standard 301, 304
 – apparent 308
 – échelle 302
 Potentiométrie 751
 Pouvoir rotatoire 480
 Pouvoir tampon 248
 Précipitation 425
 – condition 428
 – influence de la complexation 435
 – influence de la température 428
 – influence du pH 430-435
 – influence du solvant 430
 Principe de la thermodynamique 91-93
 Principe de Nernst 93
 Produit de solubilité 427
 Profil énergétique (ou réactionnel) 184-187, 486
 Propagation (phase de) 183, 506
 Protection des surfaces 345
 Protéine 650
 Pseudo-tampon 249

 Radical 485
 Radioactivité 10
 Raffinage électrochimique 344
 Rayon atomique 30
 Rayonnement γ 11
 Réaction
 – acido-basique 219
 – aspects énergétiques 486
 – d'addition 485
 – d'élimination 486
 – d'ordre 0 171
 – d'ordre 1 172
 – d'ordre 2 173
 – de substitution 485
 – électrochimique (mécanisme) 334
 – sélectivité 486
 Réaction d'oxydation d'un
 – alcène 513-516
 – alcool 582
 – alcyne 521
 – aldéhyde 595
 – arène 530
 – cétone 596
 – organomagnésien 568
 Réaction d'oxydoréduction 293, 298
 – cinétique 333
 – constante d'équilibre 302-305
 – influence de la complexation 307
 – influence de la précipitation 305
 – influence du pH 308
 – thermodynamique 302-305
 Réaction de réduction d'un
 – acide 607
 – alcyne 521
 – aldéhyde et cétone 596
 – amide 650
 – nitrile 660
 Réaction prépondérante (méthode) 227
 Réactions
 – compétitives 180
 – opposées 179
 – parallèles 180
 – successives 181
 Recouvrement d'orbitales 46, 47

- Recrystallisation 770
 Réducteur 295
 Réduction 293, 295
 Régiosélectivité 486
 Règle des « $n + 1$ » 765
 Règle des phases 104
 Réseau-plan 58
 Rétention de configuration 581
 Rétrosynthèse 495
 RMN 761
 Rosenmund (réaction de) 607
 Rupture (phase de) 183, 506
 Rupture hétérolytique 493
 Rupture homolytique 493
 Saponification 605
 S_E 485, 524-530
 Site
 – cubique 63
 – octaédrique 63
 – tétraédrique 64
 Slater (règle de) 27
 S_N 485, 514, 530, 565, 580, 641
 S_N1 559
 S_N2 560, 565
 Sodium métallique (synthèse du) 344
 Solidus 127
 Solubilité 426
 Solution acide 223
 Solution basique 223
 Solution tampon 247
 Solvant
 – électroactivité 338
 – rôle 493
 – polaire 494
 – protique 494
 Solvation 426
 Spectre de masse 767
 Spectre RMN 762
 Spectromètre 756, 762
 Spectrométrie de masse 767
 Spectroscopie infra-rouge 758
 Spectroscopie UV-visible 756
 S_R 485, 506
 Stéréochimie 474
 Stéréoisomère 474
 Stéréosélectivité 486
 Stéréospécificité 486
 Stéréospécificité *anti* 511
 Stéréospécificité *syn* 510
 Structure
 – covalente 64
 – cubique centrée 60
 – cubique faces centrées 61
 – cubique simple 59
 – de type Blende 66
 – de type CaF_2 68
 – de type $CsCl$ 65
 – de type $NaCl$ 66
 – de type $NiAs$ 68
 – de type ZnS 66, 67
 – de wurtzite 67
 – diamant 64
 – hexagonale compacte 62
 – ionique 65
 Sucres 472, 610
 Sulfonamide 645
 Sulfonation 526
 Surtension 336
 Syndiotactique 686
 Synthèse malonique 606
 Synthèse peptidique 654
 Système
 – fermé 89
 – isolé 89
 – lent 337
 – ouvert 89
 – rapide 336
 – standard 90
 Tableau périodique 25
 Tacticité 685
 Tautomérie céto-énolique 591
 Température de transition vitreuse 687
 Temps de demi-réaction 171
 Terminaison (phase de) 183, 506
 Test à la 2,4-DNPH 589
 Test à liqueur de Fehling 596
 Test de Tollens 595
 Thermochimie 87
 Thermodurcissable 696
 Thermoplastique 696
 Thréo 482
 Titrage acido-basique 237
 Tollens (réactif de) 595
 Transformation
 – isobare 90
 – isochore 90
 – isotherme 90
 – monobare 90
 – monotherme 89
 Van der Waals (liaisons de) 43
 Van't Hoff (loi de) 105, 429
 Van't Hoff (règle de) 178
 Variable extensive 89
 Variable intensive 89
 Variance 104
 Vitesse
 – de disparition 167
 – de formation 167
 – de réaction 167
 – des réactions électrochimiques 334
 VSEPR 39
 Walden (inversion de) 560
 Wheland (intermédiaire de) 524, 528, 529
 Williamson (synthèse de) 582
 Wittig (réaction de) 589
 Wolff-Kishner (réduction de) 598
 Wurtz (couplage de) 565
 Zaïtzev (règle de) 561
 Zone amorphe 687
 Zone cristalline 686
 Zone de virage 238
 Zone sensible 238